

SÉRIE A, N° 4400

N° D'ORDRE : 5249

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BRATOŽ ^ySavo

1^{re} THÈSE. — « Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

« Emploi des fonctions de paires dans la théorie de la structure électronique des molécules. »

Soutenues le 10 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. BARCHEWITZ	<i>Président</i>
DAUDEL	} <i>Examineurs</i>
FREYMANN	
Melle JOSIEN	
M. VODAR	<i>Membre Invité</i>

Ouvrage publié avec le concours
du Centre National de la Recherche Scientifique

Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15^e)

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : BRATOZ.

Prénom : Savo.

Date de la soutenance : 10 décembre 1964.

Numéro d'ordre : Série A 4400, N° 5249.

1

BRATOZ (Savo). — Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1965, 41 p., 19 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964. Sér. A, 4400, N° 5249.

2

BRATOZ (Savo). — Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1965, 41 p., 19 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964. Sér. A, 4400, N° 5249.

3

BRATOZ (Savo). — Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1965, 41 p., 19 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964. Sér. A, 4400, N° 5249.

4

BRATOZ (Savo). — Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. — *Paris*, Éditions de la Revue d'Optique, 1965, 41 p., 19 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1964. Sér. A, 4400, N° 5249.

SÉRIE A, N° 4400
N° D'ORDRE : 5249

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BRATOŽ Savo

1^{re} THÈSE. — « Spectres infrarouges des hydracides gazeux comprimés. »

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
« Emploi des fonctions de paires dans la théorie de la structure électronique des molécules. »

Soutenues le 10 décembre 1964 devant la Commission d'examen.

MM. BARCHEWITZ	<i>Président</i>
DAUDEL	} <i>Examineurs</i>
FREYMANN	
M ^{lle} JOSIEN	
M. VODAR	<i>Membre Invité</i>

Ouvrage publié avec le concours
du Centre National de la Recherche Scientifique

Éditions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*
3 et 5, boulevard Pasteur — 165, rue de Sèvres
PARIS (15^e)
1965

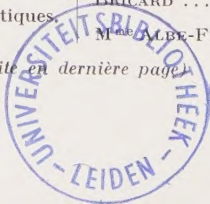
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	ULRICH	T Physiologie végétale appl.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	MARÉCHAL	T Optique théor. et appl.
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
PRÉVOST	T Chimie organique.	CHADEFAUD	T Botanique.
WYART	T Minéralogie et Cristal.	M ^{lle} LE BRETON	T Physiol. de la nutrition.
TEISSIER	T Zoologie.	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay).	DEVILLERS	T Anatomie et Histol. Comp.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	EHRESMANN	T Topologie algébrique.
MONNIER	T Physiologie générale.	FRANCON	T Physique (S. P. C. N.).
PIVETEAU	T Paléontologie.	GLANGEAUD	T Géographie Phys. et Géol.
ROCARD	T Physique (E. N. S.).	GODEMENT	T Mathématiques (M. G. P.).
CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.).	PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
LAFFITTE	T Chimie générale.	ROCH	T Géologie.
FAVARD	T Géométrie supérieure.	SCHATZMANN	T Astrophysique.
COULOMB	T Physique du Globe.	TERMIER	T Géologie générale
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (S. P. C. N.).	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	LENNUIER	T Physique (M. G. P.).
DRACH	T Zoologie.	RIZET	T Génétique (Orsay).
KASTLER	T Physique (E. N. S.).	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
EPHRUSSI	T Génétique.	M ^{me} TONNELAT	T Physique théorique.
RIVIÈRE	T Géologie S. P. C. N. et Sédimentologie (Orsay).	DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.).
GAUTHERET	T Biologie Vég. (P. C. B.).	SOUGHAY	T Chimie générale.
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	AIGRAIN	T Electrotechnique gén.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	BRUSSET	T Chimie systématique.
ARNULF	T Optique appliquée.	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
MORAND	T Physique Enseignement.	M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.).	M ^{me} HUREL-PY	T Biologie végétale (P. C. B.).
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides.	PIAUX	T Chimie (M. P. C.).
PETIT	T Biologie maritime.	BRUN	T Mécanique théorique des fluides.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay).
GALLIEN	T Embryologie.	M ^{me} DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.).
EICHORN	T Botanique.	M ^{me} LELONG	T Mathématiques II (E. N. S.).
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (S. P. C. N.).	BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.).
M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie Physique.	COTTE	T Physique électricité.
THELLIER	T Physique du Globe.	DUBOIS J. E.	T Chimie organique.
L'HÉRITIER	T Biologie Générale (Orsay).	LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.).
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
PONCIN	T Mécanique générale.	OLMER	T Energétique générale.
DUBREIL	T Arithm. et Théorie des Nombres.	ROUAULT	T Electricité (Orsay).
QUELET	T Chimie Organique.	GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	BARCHIEWITZ	T Chimie Physique.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.	BROSSEL	T Physique atomique.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	BUSER	T Physiologie comparée.
JUNG	T Géologie.	CAMUS	T Physiol. Végétale (Orsay).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	CASTAING	T Physique II Thermod. Orsay.
WIEMANN	T Chimie organique et struc.	CURIEN	T Minéralo. et Cristallo.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).	MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay).
VASSY	T Physique de l'Atmosphère.	NOIROT	T Evolution des Etres Org.
DESTOUCHES	T Théories Physiques.	PANNETIER	T Chimie générale.
AMIEL	T Chimie générale.	POSSOMPES	T Zoologie.
HOGART	T Minéralogie et Cristallo.	PULLMANN	T Chimie quantique.
J. P. MATHIEU	T Physique Optique.	TEILLAC	T Physique Nucl. et Radioactivité (Orsay).
GOUTEAUX	T Cytologie.	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay).
MAY	T Zoologie (Orsay).	VILLE	T Econométrie.
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.	WILLEMART	T Chimie (P. C. B.).
FELDMANN	T Biologie Végét. marine.	DODE	T Chimie (Orsay).
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).	FREYMANN	T Recherches Physiques.
JOST	T Physiologie comparée.	GUINOCHET	T Biol. vég. S. P. C. N. (Orsay).
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	ROLLET	T Chimie minérale.
SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.	M ^{lle} JOSIEN	T Chimie S. P. C. N.
CHOUARD	T Physiologie végétale.	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).	ARNOULT	T Electronique (Orsay).
BRELOT	T Calcul diff. et intégral.	CHAPELLE	T Physique (Orsay).
NORMANT	T Synthèse organique.	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).
BENARD	T Chimie minérale.	DENY	T Mathématiques Gén. Orsay.
BUVAT	T Botanique (E. N. S.).	GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides.
DUGUE	T Statistiques Mathématiques.	LUCAS G.	T Géologie.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	ALLARD	T Chimie Physique.
		BERTHELOT	T Phys. des particules Fond (Orsay).
		BRICARD	T Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
		M ^{me} ALBE-FESSARD	T Psychophysiologie.

(suite en dernière page)



SPECTRES INFRAROUGES DES HYDRACIDES GAZEUX COMPRIMÉS

PAR

Savo BRATOŽ

Le présent travail est consacré à l'étude des perturbations introduites dans les spectres infrarouges de molécules actives, telles que HCl, HBr, HF, par la présence, en phase vapeur à haute pression, de molécules non actives, par exemple A, Ne, CO. L'intérêt de telles études est dû au fait que, à cause de l'homogénéité de la phase gazeuse, l'étude des forces intermoléculaires peut être menée avec davantage de précision ici qu'ailleurs. Comme une compréhension plus complète des phénomènes liés aux forces intermoléculaires devient de plus en plus nécessaire (non pas uniquement en biologie moléculaire), un effort théorique paraît souhaitable dans le domaine considéré. Si l'on veut y faire des progrès il faut bien étudier autre chose que la molécule libre.

Ce mémoire contient deux chapitres. Dans le premier on décrit les effets de la pression sur les spectres infrarouges en général et on en analyse les théories. Le deuxième chapitre contient une nouvelle théorie destinée à expliquer le comportement particulier à haute pression des hydracides. La théorie est basée sur l'analyse détaillée de la nature et des propriétés dynamiques des différents complexes susceptibles de se former dans un mélange gazeux à haute pression. Un effort particulier a été fait pour tenir la bibliographie à jour — un idéal sans doute jamais réalisé !

Cette étude a été faite au Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée où l'auteur avait à sa disposition tous les moyens matériels nécessaires et où il a pu jouir de nombreuses discussions constructives et destructives, avec ses collègues du Centre. De plus, il a eu le rare privilège de pouvoir s'entretenir durant le travail sur de nombreux points délicats que la théorie comporte, avec des personnes particulièrement compétentes. Il remercie tout particulièrement M^{rs} P. Bar-chewitz, R. Daudel, R. Freymann, L. Galatry, J. H. Jaffé, M^{lle} M.-L. Josien, M^{rs} R. Lefebvre, B. Oksengorn, D. H. Rank, B. Vodar, H. Vu et E. B. Wilson Jr. Finalement, il remercie M^r D. H. Rank d'avoir mis à sa disposition, avant publication, ses résultats dont l'importance est toute particulière pour la présente théorie.

I. Spectres infrarouges des gaz comprimés

1. **Généralités** ⁽¹⁾. — Aux basses pressions l'effet de la pression sur les spectres infrarouges est de déplacer et d'élargir les raies de rotation dans le spectre de rotation pure et les raies de rotation-vibration dans le spectre de rotation-vibration. De plus, l'intensité intégrée d'une raie ou d'une bande varie, elle aussi, avec la pression.

(1) Pour les mises au point et pour les thèses sur la question, voir [1 à 10] et [11 à 29].

Aux pressions plus élevées, de l'ordre de 10-100 amagats, des phénomènes nouveaux commencent à se manifester. La perturbation agissant sur la molécule dans un gaz comprimé : *a*) lève l'interdiction de certaines transitions normalement interdites (transitions induites) ; *b*) provoque les transitions ayant lieu simultanément dans deux molécules des gaz en interaction (transitions induites simultanées) ; *c*) fait apparaître des transitions totalement nouvelles n'ayant aucun lien de parenté évident avec les molécules constituant le gaz (transitions de complexe) ⁽²⁾.

L'origine des phénomènes cités peut être en partie élucidée en observant que la loi régissant l'absorption de lumière infrarouge par un mélange de deux gaz comprimés A et B n'est pas celle de Lambert et Beer, mais la suivante :

$$(1) \quad -\frac{1}{d} \log \frac{I}{I_0} = \alpha_A \rho_A + \alpha_B \rho_B + \alpha_{AA} \rho_A^2 + \alpha_{AB} \rho_A \rho_B + \alpha_{BB} \rho_B^2.$$

Dans cette équation, I , I_0 et d ont la signification habituelle ; ρ_A , ρ_B sont les densités partielles des gaz A et B, α_A , α_B , α_{AA} , α_{AB} , α_{BB} sont les constantes caractéristiques des gaz A et B (voir, par exemple [23, 30]). Les deux premiers termes de l'équation (1), c'est-à-dire les termes $\alpha_A \rho_A + \alpha_B \rho_B$ décrivent l'absorption habituelle de Lambert et Beer. Tous les autres termes sont anormaux ; ils sont quadratiques en ρ_A et ρ_B . Ceci indique qu'ils sont dus aux phénomènes faisant intervenir deux molécules A et (ou) B. En effet, la quantité ρ_A^2 est proportionnelle au nombre de paires AA qu'on peut former à partir d'un nombre donné de molécules A ; également, la quantité $\rho_A \rho_B$ est proportionnelle au nombre de paires AB qu'on peut former à partir d'un nombre donné de molécules A et d'un nombre donné de molécules B. Cette interprétation est étayée par le fait découvert expérimentalement qu'aux pressions très élevées, dépassant 500 amagats, des termes cubiques doivent être ajoutés à l'équation (1) ; ils décrivent manifestement les collisions ternaires [30]. De toute façon, la dépendance non linéaire sur ρ de l'intensité des bandes induites exclut toute possibilité de les associer aux transitions de caractère quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique d'une molécule isolée comme ceci a tout d'abord été proposé.

Le reste de cette étude étant assez différent pour les phénomènes ayant lieu dans les gaz inactifs (transitions induites et induites simultanées) et pour ceux ayant lieu dans les gaz actifs (induction de déplacements et des élargissements, transitions de complexe), la discussion sera partagée en deux parties séparées.

2. Phénomènes ayant lieu dans les gaz comprimés inactifs. Transitions induites et induites simultanées. — Les transitions induites et induites simultanées ont été étudiées pour les gaz non polaires, tels que H_2 [30 à 49], N_2 [33, 50 à 52], O_2 [33, 50 à 53], CO_2 [31, 54 à 58], C_2H_2 [59 à 63], CH_4 [64 à 66], comprimés soit par eux-mêmes, soit par les gaz polaires ou non polaires, tels que He, A, Kr, Xe, H_2 , N_2 , O_2 , CO, CO_2 , N_2O , SF_6 ou HCl. La théorie des transitions induites et induites simultanées étant relativement avancée [15, 48, 67 à 85], on est en mesure de donner, dans ce paragraphe, une description qualitative de ce sujet.

1. Les transitions induites et induites simultanées sont associées, comme on l'a montré ci-dessus, aux processus de formation de paires. Ici, on discutera la nature physique des paires responsables de l'absorption induite. Ces paires peuvent,

⁽²⁾ Cette nomenclature sera justifiée dans ce qui suit.

suivant les forces agissant entre les molécules et suivant l'énergie cinétique relative de deux composantes de la paire, être soit non liées (paires de collision ou complexes de collision, suivant la durée de vie de la paire) soit liées ⁽³⁾ (molécules de van der Waals). Fortes énergies d'interaction et basses températures favorisent les paires liées, énergies d'interaction faibles et températures élevées favorisent les paires non liées. La nature physique des paires existant dans un mélange gazeux variera selon la nature du gaz, la pression, la température, etc. Néanmoins, on suppose généralement que dans la plupart des cas cités ci-dessus, l'apparition des bandes induites et induites simultanées est due aux paires non liées ; les molécules telles que H_2 , N_2 , etc. sont probablement peu aptes à former les liaisons de van der Waals fortes. Le modèle suivant a donc été proposé pour expliquer les faits observés (van Kranendonk [15, 70, 71]) : *a*) les paires responsables de l'induction sont les paires de collision ; *b*) l'absorption observée est due aux moments induits dans une molécule par le champ de forces de l'autre au moment du choc ; les moments induits ont deux composantes, une électrostatique et une de nature quantique (moment de recouvrement) ; *c*) la rotation des deux composantes de la paire l'une par rapport à l'autre est essentiellement libre ; *d*) l'absorption est tout d'abord calculée pour une paire de molécules à la distance R fixe ; les contributions de toutes les paires sont ensuite sommées en pondérant la somme par le facteur $\exp[-V(R)/kT]$, où $V(R)$ est l'énergie d'interaction entre les molécules à la distance R . Construite ainsi, la théorie de van Kranendonk appartient au groupe des théories statistiques ⁽⁴⁾ ; son domaine d'application est, par conséquent, celui des pressions élevées. Cette théorie est à la base de la discussion des transitions induites et induites simultanées qui suit.

2. Transitions induites. — Les transitions induites sont les transitions normalement interdites entre deux niveaux de la molécule A que perturbe la molécule voisine B. Cette interdiction est

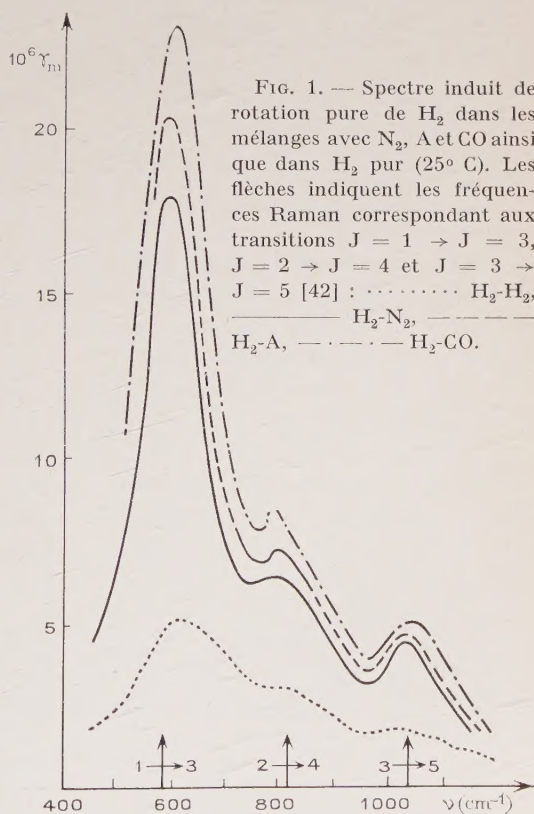


FIG. 1. — Spectre induit de rotation pure de H_2 dans les mélanges avec N_2 , A et CO ainsi que dans H_2 pur ($25^\circ C$). Les flèches indiquent les fréquences Raman correspondant aux transitions $J = 1 \rightarrow J = 3$, $J = 2 \rightarrow J = 4$ et $J = 3 \rightarrow J = 5$ [42] : H_2-H_2 , — H_2-N_2 , --- H_2-A , — · — H_2-CO .

⁽³⁾ Un système isolé est lié s'il a, en absence de toute perturbation, une durée de vie infinie ; tout autre système est non lié. Dans un mélange statistique un système non lié est toujours instable, un système lié peut être, en principe, stable ou instable.

⁽⁴⁾ Pour la description des théories relatives à la forme de la bande, voir [86 à 91].

levée par la diminution de la symétrie de la paire au moment du choc par rapport à celle de la molécule libre. L'absorption induite a été observée : *a)* dans la région de rotation pure ; *b)* dans la région de vibration-rotation. On analysera les données expérimentales dans le cas particulièrement bien étudié de H_2 .

Les spectres induits dans la région de 400 à 1 200 cm^{-1} des divers mélanges comprimés $H_2 + X$ [42, 44, 45] sont représentés dans la figure 1 [42]. Les observations suivantes en ont été faites : *a)* les spectres de la figure 1 sont les spectres de rotation pure de H_2 , car les fréquences induites coïncident avec les fréquences Raman de rotation pure de H_2 ; *b)* ils sont dus aux couples H_2-X car l'intensité intégrée A sur toute la partie observée du spectre est proportionnelle au produit des densités partielles ρ_{H_2} et ρ_X ; *c)* les paires H_2-X sont, très probablement, les paires de collision. En effet, l'intensité intégrée A diminue avec T (tableau I).

TABLEAU I. — Demi-largeur $\Delta\nu$ et intensité intégrée en $10^{-3} cm^{-2} amagat^{-2}$ pour différents mélanges H_2-X et pour différentes températures [42]

T ($^{\circ}C$)	H_2-H_2		H_2-He		H_2-N_2		H_2-A		H_2-CO	
	$\Delta\nu$	A	$\Delta\nu$	A	$\Delta\nu$	A	$\Delta\nu$	A	$\Delta\nu$	A
— 60	171	1,64			120	4,0	120	4,6		
25	200	1,88		$\simeq 0,2$	140	4,5	140	5,1	140	5,5
80	217	2,05			152	4,7	152	5,3		

Ceci est compréhensible si les paires en question sont les paires de collision. Plus la température est basse, plus la distance d'approche minimum entre deux molécules en collision est grande et les perturbations sont d'autant plus petites ; ceci entraîne une diminution de A avec T ⁽⁵⁾. De plus, la demi-largeur $\Delta\nu$ des raies diminue, approximativement comme $\sqrt{T}$; ceci est un résultat attendu pour deux molécules en collision thermique ⁽⁶⁾. *d)* L'absorption induite est due, très probablement, aux moments induits. En effet, la règle de sélection du spectre induit est identique à celle du spectre Raman, $\Delta J = \pm 2$. Ceci est compréhensible si l'absorption vient des moments induits ; la ressemblance entre les deux phénomènes est due alors au fait que l'absorption infrarouge induite est, comme l'effet Raman, un phénomène où intervient la polarisabilité. De plus, l'intensité intégrée A augmente dans la série $H_2 + He$, $H_2 + H_2$, $H_2 + N_2$, $H_2 + CF_4$, $H_2 + SF_6$, $H_2 + SiF_4$, $H_2 + CO_2$, $H_2 + HCl$; ceci s'explique facilement si le mécanisme invoqué est correct car les moments induits augmentent dans le même ordre. Pour d'autres effets de la pression sur les spectres de rotation pure, voir [13].

⁽⁵⁾ L'importance de ce point mérite d'être soulignée ; la variation de A avec T est différente pour les systèmes liés (voir § II.1d).

⁽⁶⁾ Si l'on définit, quelque peu arbitrairement, un rayon d'interaction effectif R_0 on trouve, en se servant du principe d'incertitude, la relation reliant $\Delta\nu$ et T :

$$\Delta\nu \simeq 1/\Delta t = v/R_0 = \sqrt{3 k T/M R_0^2} = Cte \sqrt{T}.$$

Une autre région spectrale où les mélanges $H_2 + X$ montrent une absorption induite est celle de la vibration fondamentale de A_2 , vers $4\,150\text{ cm}^{-1}$ (fig. 2) [30, 43]. Le massif d'absorption comporte, aux pressions moyennes, trois bandes principales ; les fréquences coïncident avec les fréquences Raman des transitions de rotation-vibration de H_2 suivantes : $\nu = 0, J = J \rightarrow \nu = 1, J = J$ (branche Q) ; $\nu = 0, J = 0 \rightarrow \nu = 1, J = 2$ [raie S(0) de la branche S] ; $\nu = 0, J = 1 \rightarrow \nu = 1, J = 3$ [raie S(1) de la branche S]. Ce spectre conserve ses traits

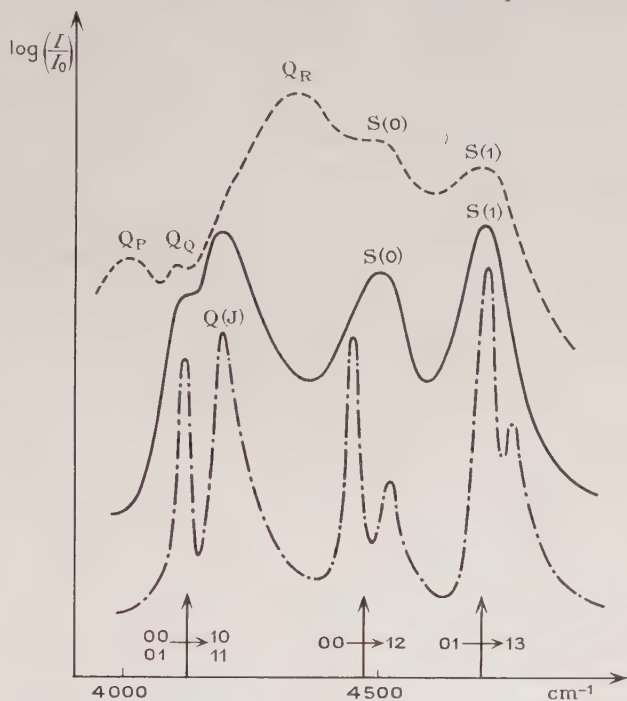


FIG. 2. — Spectres induits de H_2 gazeux et solide. Les flèches indiquent les fréquences Raman correspondant aux transitions $\nu = 0, J = 0 \rightarrow \nu = 1, J = 0$; $\nu = 0, J = 1 \rightarrow \nu = 1, J = 1$; $\nu = 0, J = 0 \rightarrow \nu = 1, J = 2$; $\nu = 0, J = 1 \rightarrow \nu = 1, J = 3$ [30] : — — — — — gaz, 4 050 atm, 298° K ; ————— gaz, 48 atm, 70° K ; - - - - - solide, 11° K.

essentiels, dans H_2 solide ⁽⁷⁾. Une analyse semblable à celle qu'on a faite au sujet des spectres de rotation pure de H_2 peut être refaite pour analyser l'absorption induite dans cette région. Elle montre que : a) le spectre induit entre $4\,000$ et $4\,500\text{ cm}^{-1}$ est le spectre de rotation-vibration de H_2 (coïncidence des fréquences du spectre induit avec les fréquences Raman de rotation-vibration de H_2) ; b) le spectre est dû aux paires de molécules [variation en $\rho_{H_2}^2$ ⁽⁸⁾] ; c) ces paires sont les paires de collision (diminution de l'intensité intégrée A avec T et relation approximativement linéaire entre $\Delta\nu$ et $\sqrt{T}$) ; d) l'intensité du spectre provient des moments

⁽⁷⁾ Les trois bandes du spectre se scindent en deux composantes chacune [30].

⁽⁸⁾ Ceci est vrai pour les pressions moyennes ; aux pressions très élevées, il faut ajouter un terme en ρ_{H_2} [30].

induits (règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 2$ et augmentation de A dans la série $H_2 + He$, $H_2 + H_2$, $H_2 + N_2$). De plus, *e*) la rotation de H_2 au moment de la collision reste essentiellement libre car la rotation persiste même en phase solide (fig. 2).

Le modèle utilisé rend donc compte d'une manière satisfaisante de l'absorption induite dans H_2 aux pressions moyennes ; l'accord est moins bon lorsqu'on passe aux pressions très élevées ⁽⁹⁾. La branche $Q(J)$ se scinde alors en deux composantes Q_P et Q_R (fig. 2) entre lesquelles l'écart croît linéairement en fonction de la densité de gaz perturbateur à partir d'une valeur finie pour $\rho \simeq 0$. Lorsque cette séparation est assez marquée une nouvelle composante Q_Q apparaît. L'explication de ce phénomène ne ressort pas du modèle utilisé, ni même d'un modèle statistique quelconque. Le phénomène est attribué à la participation des énergies cinétiques relatives de la molécule absorbante et de ses voisines pendant le choc. Or, l'énergie cinétique relative ne figure pas dans ce modèle ; la distribution des paires y est calculée à l'aide de la fonction $\exp[-V(R)/kT]$ ne contenant que l'énergie potentielle des deux molécules en collision. L'hypothèse *d*) du modèle mentionné doit donc être abandonnée au profit d'une autre décrivant le mouvement des centres de gravité des deux molécules en collision d'une façon plus détaillée. De plus, il faut abandonner aussi l'hypothèse *a*) postulant exclusivement l'existence de paires de molécules ; aux pressions très élevées on ne peut plus négliger l'existence des complexes tri-, tétramoléculaires, etc. Les premiers travaux théoriques entrepris dans cette direction montrent indiscutablement la nécessité d'une telle révision [82 à 84].

Ceci achève la discussion des transitions induites. Les résultats obtenus ci-dessus pour H_2 sont très probablement valables aussi pour les autres mélanges cités au

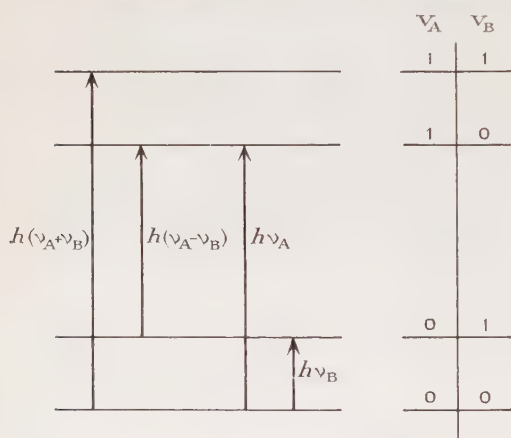


FIG. 3. — Niveaux d'énergie pour les transitions induites simultanées [3].

début de ce paragraphe. Cette conclusion est d'autant plus vraisemblable que l'application quantitative de la théorie de van Kranendonk donne généralement des résultats satisfaisants (voir, par exemple, [77]).

3. Transitions induites simultanées. — Les transitions induites simultanées sont les transitions de combinaison intermoléculaire dans lesquelles les deux composantes A et B de la paire AB subissent des transitions entre deux de leurs niveaux chacune. Leur existence indique que la durée de vie des paires est longue par rapport à la

période des vibrations. La fréquence des bandes observées est la somme $\nu_+ = \nu_A + \nu_B$ ou la différence $\nu_- = \nu_A - \nu_B$ des fréquences ν_A , ν_B des molécules A, B (fig. 3) ; pour le rapport de leurs intensités intégrées A_-/A_+ on

⁽⁹⁾ Les pressions allant jusqu'à 4 500 amagats ont été étudiées.

trouve théoriquement [74] ⁽¹⁰⁾

$$(2) \quad \frac{A_-}{A_+} = \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_A + \nu_B} \exp(-h \nu_B / k T).$$

Les transitions simultanées ont été observées pour : a) deux degrés de liberté vibrationnels ; b) un degré de liberté vibrationnel et un degré de liberté rotationnel. Quelques résultats sélectionnés sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II. — *Fréquences et intensités intégrées calculées et observées pour quelques couples A + B*

	Nature de la transition	Fréquence calculée (cm ⁻¹)	Fréquence observée (cm ⁻¹)	A (cm ⁵ mole ⁻²)		Auteurs
				observé	calculé	
NO ₂ + H ₂	vib-vib	2 224 + 4 155 = 6 379	6 390	80	35,8	Coulon
NO ₂ + H ₂	vib-vib	1 285 + 4 155 = 5 440	5 465	—	—	Coulon
N ₂ + H ₂	vib-vib	2 331 + 4 155 = 4 686	6 500	0,3	0,73	Vodar
CO ₂ + H ₂	vib-vib	2 349 + 4 155 = 6 504	6 510	61,8	59,0	Fahrenfort
CO ₂ + N ₂	vib-vib	2 349 + 2 331 = 4 680	4 670	11,9	13,6	Fahrenfort
CO ₂ + N ₂	vib-vib	667 + 2 331 = 2 998	2 996	11,0	4,2	Fahrenfort
CO ₂ + O ₂	vib-vib	2 349 + 1 555 = 3 904	3 903	3,7	18,8	Fahrenfort

Les transitions induites simultanées sont généralement discutées, comme les transitions induites, dans le cadre du modèle de van Kranendonk ; l'analyse est, cependant, moins complète ici que là. Les conclusions sont les suivantes : a) les spectres induits simultanés sont dus aux paires de molécules AB ; la conclusion s'appuie sur : 1° le caractère essentiellement bimoléculaire des fréquences $\nu_A + \nu_B$ observées, 2° la variation linéaire de l'intensité intégrée avec le produit $\rho_A \rho_B$; b) l'absorption induite provient (souvent) des moments induits ; cette hypothèse conduit à des résultats qui ont été vérifiés. Exemple des transitions $\Delta v_1 = \pm 1$, $\Delta v_2 = \pm 1$ [74] ; si cette absorption est causée par un mécanisme dipôle-dipôle induit, les transitions $\Delta v_1 = \pm 1$, $\Delta v_2 = \pm 1$ ne sont permises que si : 1° la molécule A est active dans l'infrarouge, 2° la molécule B est active en effet Raman ⁽¹¹⁾.

⁽¹⁰⁾ On obtient cette formule : a) en observant que $A_+ = \text{Cte} (\nu_A + \nu_B) M(00 \ 11)^2$, $A_- = \text{Cte} \exp(-h \nu_B / k T) (\nu_A - \nu_B) M(01 \ 10)^2$; b) en supposant $\Psi'_{AB}(1, 2) = \Psi'_A(1) \Psi'_B(2)$, $M_{AB}(1, 2) = M_1(1) + M_2(2) + M_3(1) M_4(2) + \dots$ On a alors $M(00 \ 11) = M(01 \ 10)$, ce qui donne l'équation (2).

⁽¹¹⁾ Cette transition est imposée par le terme $(\partial^2 M / \partial r_1 \partial r_2) r_1 r_2$ du développement de $M(1, 2)$ en série de Taylor. Si la première molécule est polaire [moment dipolaire $M_0(1)$], la deuxième non polaire [polarisabilité $\alpha(2)$] et si l'on désigne par r la distance r_{12} , on trouve

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 M}{\partial r_1 \partial r_2} &= \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} [M_0(r_1) + \alpha(r_2) F(r_1)] \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} [M_0(r_1) + \alpha(r_2) M_0(r_1) f(r)] = f(r) \frac{\partial M_0}{\partial r_1} \frac{\partial \alpha}{\partial r_2}. \end{aligned}$$

Le facteur $\partial M_0 / \partial r_1$ déterminant l'activité infrarouge de la première molécule et le facteur $\partial \alpha / \partial r_2$ l'activité en effet Raman de la deuxième, on obtient le résultat annoncé.

Sur d'autres points importants (nature physique des paires responsables de l'induction simultanée, degré d'empêchement de rotation) l'évidence expérimentale directe n'est pas complète. Néanmoins, la théorie de van Kranendonk donne des résultats quantitativement satisfaisants [48]. Ceci prouve indirectement que les hypothèses sur lesquelles la théorie est bâtie restent valables pour les transitions induites simultanées.

4. Nature électronique des forces d'interaction. — On peut conclure cette discussion par quelques mots sur les forces agissant entre les molécules de la paire X_2-Y_2 et les moments qui y sont induits. Les expressions suivantes ont été utilisées avec succès :

$$(3) \quad V(R) = 4\varepsilon [(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6],$$

$$(4) \quad M(R) = [\xi e^{-R/\rho} + (1/R^4) f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)],$$

où $\varepsilon, \sigma, \xi, \rho$ sont des constantes empiriques et $f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)$ une fonction caractéristique de l'interaction quadrupôle-quadrupôle [76]. Ceci indique que les forces entrant en jeu sont les forces de recouvrement aux petites distances et, essentiellement, les forces de dispersion aux grandes distances. Il en est de même pour les moments induits qui contiennent deux composantes, une associée aux forces de recouvrement et une autre due aux interactions quadrupôle-quadrupôle ; ces deux composantes ont souvent été trouvées du même ordre de grandeur.

3. Phénomènes ayant lieu dans les gaz comprimés actifs. Induction par pression des déplacements et des élargissements des raies de rotation-vibration ; transitions de complexe. — Les déplacements et les élargissements des raies de rotation-vibration ont été étudiés, avec des perturbateurs différents, pour les molécules suivantes : HCl [92 à 111], DCl [101, 102, 111 à 114], HBr [106, 111], HF [115 à 119], HI [120], CO [97, 100 à 102, 111 à 113, 121 à 124], CO₂ [97, 125, 126], HCN [127 à 134], NO [100], N₂O [125], H₂O [125, 130], C₂H₂ [103], NH₃ [125, 130], CH₄ [96, 98, 100, 126] ; voir aussi [135, 136]. En plus des déplacements et des élargissements, on a mis en évidence aux pressions élevées l'existence des bandes absentes aux basses pressions ; ces bandes seront appelées ici bandes de complexe ⁽¹²⁾. Elles ont été observées pour les gaz polaires tels que HCl [38, 40, 52, 137 à 148], HBr [47, 146, 149, 150], HF [116, 140, 142, 151 à 156], CO [52, 140], H₂O [157] et D₂O [157] comprimés par eux-mêmes ou par des gaz non polaires ou peu polaires, tels que He, Ar, Kr, Xe, H₂, N₂, O₂, CO, CO₂, SO₂, COS, SF₆, ClF₃ ; voir aussi [158, 159]. La théorie des déplacements et des élargissements des raies moléculaires étant relativement avancée [11, 131, 160 à 176], on est en mesure de donner dans ce paragraphe une description qualitative de ce sujet. La situation est différente en ce qui concerne les transitions de complexe. Les théories publiées jusqu'ici ne sont que partiellement satisfaisantes [24, 154, 170, 171, 177 à 184] ; une nouvelle théorie est proposée dans ce travail. Pour mieux situer celle-ci par rapport aux autres théories décrites ici, un bref aperçu en est donné dans ce paragraphe. La discussion plus complète de la nouvelle théorie est reportée au chapitre suivant.

⁽¹²⁾ Le terme habituel de bandes Q induites est incorrect du fait que la bande induite n'est pas une bande Q (voir § II.1b).

1. Les perturbations spectrales que la pression introduit dans les gaz actifs sont dues, comme celles observées dans les gaz non actifs, aux processus bimoléculaires. Cependant si, pour les gaz non actifs, il était possible d'en comprendre la nature en supposant l'existence d'un seul type de paires, celle des paires de collision, ceci ne semble plus possible ici. Toutes les tentatives, même récentes, faites dans ce sens se sont révélées infructueuses. Ceci vient du fait que les molécules polaires HF, HCl, ... interagissent avec les molécules voisines beaucoup plus fortement que les molécules non polaires H_2 , N_2 , ... ; la tendance à former les complexes liés ne peut plus être négligée. C'est en ce point que le comportement des gaz actifs du type HCl, HBr, ... diffère du comportement des gaz inactifs. Il paraît donc raisonnable, dans les mélanges comprimés $HCl + X$, $HBr + X$, ..., de supposer l'existence de deux types de paires, les paires HCl-X liées (molécules de van der Waals) et les paires non liées (paires ou complexes de collision). On attribuera alors l'apparition de nouvelles bandes à la formation de paires liées et l'induction des déplacements et des élargissements à celle des paires de collision.

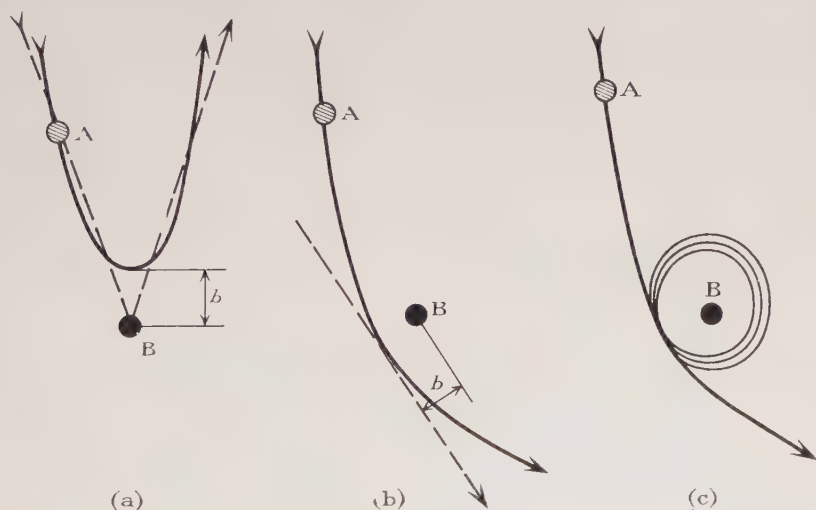


FIG. 4. — Représentation classique du mouvement relatif des composantes A et B d'une paire non liée. Trajectoires réelles (en traits continus) et idéalisées (en tirets) pour : a) collisions centrales, b) collisions non centrales, c) collision d'orbitation [185].

2. Induction par pression des déplacements et des élargissements des raies de *rotation-vibration*. — Pour comprendre ces phénomènes, on a utilisé soit les théories de choc, soit les théories statistiques ⁽¹³⁾. La présente discussion est basée sur le modèle de Schuller & Oksengorn [167] qui comporte, essentiellement, les hypothèses que voici : a) les effets sont associés aux paires de collision de durée de vie courte par rapport au temps entre les collisions ; cette hypothèse exclut de la considération les complexes d'orbitation (fig. 4) ; la perturbation

⁽¹³⁾ Pour ces théories, voir [86 à 91].

est supposée agir adiabatiquement, sans provoquer les transitions inélastiques du système ⁽¹⁴⁾; b) le mouvement relatif des deux composantes de la paire est classique, à vitesse constante; c) sa trajectoire est représentée par une ligne brisée pour les collisions centrales et par une droite pour les collisions non centrales (trajectoires des fig. 4a et b); d) le potentiel d'interaction est du type dispersif, $V = [C(\alpha, r, \theta)/R^6] + [D(\alpha, r, \theta)/R^7] + \dots$, où α est la polarisabilité du perturbateur (fig. 5); e) seules sont calculées les moyennes des déplacements et des élargissements de la raie ω_{ij} sur toutes les orientations de la molécule i de départ (fig. 5). Les hypothèses énumérées indiquent que le modèle utilisé correspond aux théories de choc. En adoptant, avec Schuller & Oksengorn, le langage de la théorie de Lindholm [89], on explique les perturbations par pression comme suit. Les collisions supposées instantanées [hypothèse a)] affectent le mouvement moléculaire de deux manières distinctes. Les collisions fortes interrompent effectivement l'évolution harmonique de la matrice moment dipolaire $\mu(t) = [\mu_{ij} \exp(i \omega_{ij} t)]$. La répartition d'intensité étant donnée par l'intégrale de Fourier

$$I(\omega) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mu(t) e^{i\omega t} dt \right|^2,$$

la raie sera élargie par suite de la longueur finie du train d'ondes. Les collisions faibles ne font que modifier légèrement la position relative des deux niveaux entre lesquels se fait la transition sans interrompre l'évolution de $\mu(t)$; il en résulte

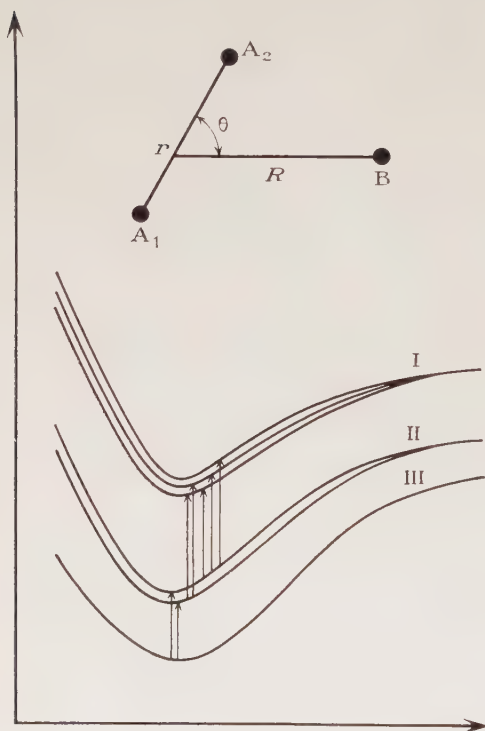


FIG. 5. — Coordonnées définissant la paire de collision A_1A_2 -B. La perturbation due à l'atome B lève la dégénérescence du niveau E_J de rotation de A_1A_2 . Le niveau E_J se décompose en $J + 1$ composantes associées chacune à une valeur de M (à une orientation) donnée. Courbes I : $J = 2$, $M = 0, \pm 1, \pm 2$; courbes II : $J = 1$, $M = 0, \pm 1$; courbe III : $J = 0$, $M = 0$.

⁽¹⁴⁾ L'hypothèse d'adiabaticité n'a de sens que si l'on fixe le système de coordonnées d'une façon déterminée. Ceci vient du fait que, dans une collision adiabatique, les nombres quantiques n_i de l'état i ne varient pas en cours de collision. Il en est de même pour les nombres quantiques M_i définissant l'orientation de la molécule par rapport au système d'axes donné. Pour que l'hypothèse d'adiabaticité ait un sens, il faut donc spécifier ce système d'axes. Deux systèmes ont été utilisés : a) le système de coordonnées mobile dont un des axes coïncide avec l'axe passant par le centre de gravité des deux molécules en collision [167]; b) le système de coordonnées fixe dans l'espace dont un des axes coïncide avec l'axe passant par les centres de gravité des deux molécules au moment d'approche maximum [173].

un déplacement du centre de la raie. Le processus étant bimoléculaire, les déplacements et les élargissements sont proportionnels à la pression du perturbateur [hypothèse *a*]); ils dépendent aussi de la température, de la vitesse de collision [hypothèse *c*)] et des forces agissant au moment du choc. Ces dernières peuvent être introduites dans la théorie par l'intermédiaire du paramètre δ proportionnel, pour une distance intermoléculaire R fixe, au déplacement des niveaux E_i et E_j associés à la raie ω_{ij} :

$$\begin{aligned} \hbar \omega_{ij} = \frac{1}{R^6} [\langle v_i J_i M_i | C(\alpha, r, \theta) | v_i J_i M_i \rangle - \langle v_j J_j M_j | C(\alpha, r, \theta) | v_j J_j M_j \rangle] + \\ (5) \quad + \dots = \frac{1}{R^6} \delta(\alpha; v_i, J_i, M_i; \Delta v_i, \Delta J_i, \Delta M_i) + \dots; \end{aligned}$$

v, J, M sont les nombres quantiques de rotation-vibration de la molécule A_1A_2 [fig. 5, conséquence des hypothèses *b*) et *d*)]. Une fois effectuée la moyenne sur les orientations afin que $\delta(\alpha; v, J, M; \Delta v, \Delta J, \Delta M)$ ne dépende plus de M et ΔM , les déplacements et les élargissements seront fonctions des nombres quantiques v, J de l'état de départ, dépendront du type de la transition considérée ($\Delta v, \Delta J$) et varieront avec la polarisabilité α du perturbateur.

L'expérience est en accord avec ces conclusions. On a trouvé (voir, par exemple, [111]) que : *a*) dans l'intervalle des pressions utilisées, les déplacements et les élargissements sont proportionnels à la pression du perturbateur ; on peut réduire les résultats obtenus à une pression donnée à ceux obtenus à la pression d'une atmosphère ; *b*) les déplacements de fréquence, le plus souvent négatifs, dépendent fortement du nombre quantique J de rotation et du type de la transition étudiée ($\text{HCl} + \text{X}$, fig. 6) ; les déplacements sont différents pour les branches P ($\Delta J = -1$) et R ($\Delta J = 1$) d'une transition de vibration donnée et varient à peu près du simple au double entre la transition $\Delta v = 2$ et la transition $\Delta v = 1$; *c*) pour de grandes valeurs de J , le déplacement $\Delta\omega$ tend souvent vers une limite dépendant de la polarisabilité de l'atome perturbateur.

On conclut que dans ses grandes lignes le modèle proposé rend compte des phénomènes observés ; l'accord est souvent quantitatif. Néanmoins, la théorie n'est pas toujours satisfaisante. On ne citera ici que le cas de la varia-

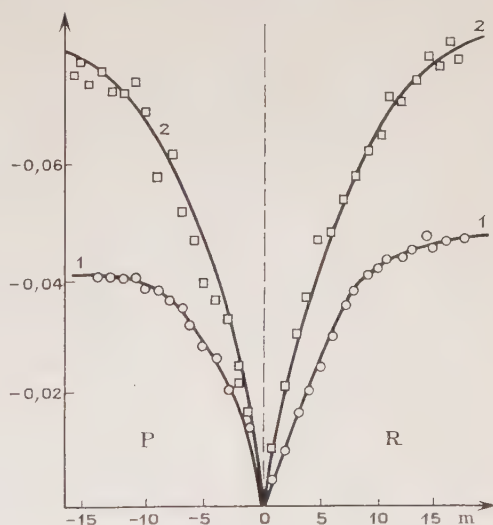


FIG. 6. — En ordonnée, déplacement $\Delta\omega$ en $\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ des raies $1v$ et $2v$ de HCl par compression de HCl par Xe ; en abscisse, $m = -J$ pour les raies de la branche P et $m = J + 1$ pour celles de la branche R [111]. Sur chaque courbe est indiquée la valeur de Δv .

tion irrégulière de $\Delta\omega$ en fonction de J , observée dans de nombreux cas, mais inexpliquée jusqu'ici.

3. Transitions de complexe. — Si la durée de collision est plus grande que le temps entre collisions, on peut remplacer les théories de choc ou statistiques par les théories habituelles d'équilibre chimique. Les complexes formés dans le mélange gazeux, qu'ils soient liés ou non liés, sont alors considérés comme de nouvelles espèces moléculaires. Ceci permet de formuler la nouvelle théorie en se basant sur le modèle que voici : *a)* le mélange comprimé est constitué de trois espèces moléculaires, la molécule libre HCl (ou HBr, HF, ...), la molécule libre X du perturbateur et la molécule de van der Waals (HCl-X) ; *b)* les molécules HCl, X et HCl-X sont en équilibre thermodynamique, $\text{HCl} + \text{X} \rightleftharpoons \text{HCl-X}$, régi par la loi d'action de masses ; *c)* les constantes d'équilibre sont données par la formule $K(T) = \exp(-\Delta F/RT)$. Formulé ainsi, le problème étudié se simplifie beaucoup devenant ainsi un problème typique de spectroscopie moléculaire. La bande induite apparaissant aux pressions élevées est attribuée aux espèces nouvellement apparues dans le mélange comprimé ; la pression augmentant, l'équilibre se déplace du côté molécules libres vers le côté complexes.

Le modèle est étudié en détail dans le chapitre suivant.

4. Nature électronique des forces d'interaction. — On peut terminer ce chapitre par quelques mots sur les forces agissant entre les molécules de la paire HCl-X (ou HBr-X, ...). Il est important de noter que, contrairement à ce qui a été dit pour les couples $\text{X}_2\text{-Y}_2$, ces forces ne sont pas entièrement radiales. Pour pouvoir expliquer la variation des déplacements et des élargissements des raies de rotation-vibration en fonction de J , il a fallu utiliser l'expression suivante pour l'énergie d'interaction entre HCl et X :

$$V(r, R, \theta) = V_0(r, R) + V_1(r, R) \cos \theta + V_2(r, R) \cos 2\theta + \dots$$

Cette expression contient, en plus d'une composante V_0 radiale, une composante $V_1 \cos \theta + V_2 \cos 2\theta$ angulaire. Le terme $V_1 \cos \theta$, bien qu'absent dans les expressions habituelles des forces de dispersion, semble jouer un rôle important ; il est interprété comme étant dû au fait que les centres de masses et de charges de HCl ne coïncident pas [172]. La théorie des transitions de complexe, présentée dans ce qui suit, aboutit à des conclusions identiques.

II. Transitions de complexe dans les mélanges comprimés du type HCl + X

1. Données expérimentales. — Aux basses pressions, le spectre de rotation-vibration de la molécule de HCl (ou HBr, HF) consiste en deux branches, les branches P et R, correspondant respectivement aux transitions $v = 0, J = J \rightarrow v = 1, J' = J - 1$ et $v = 0, J = J \rightarrow v = 1, J' = J + 1$. Les transitions $v = 0, J = J \rightarrow v = 1, J' = J$ sont interdites dans le spectre d'origine dipolaire électrique ; la branche Q qui leur est associée ne figure pas dans le spectre. Aux pressions plus élevées, des phénomènes nouveaux commencent à se manifester. Les régularités suivantes ont été dégagées et demandent une explication théorique.

a) Le profil de la bande 1ν de HCl (ou HBr, HF) varie avec la pression et la température ; trois cas-types de cette évolution sont à distinguer [23, 27].

Dans le cas des perturbateurs peu actifs (HCl + He, fig. 7) on constate une disparition progressive, avec la pression, de la structure fine de rotation des branches P et R. Aux pressions très élevées seule reste observée leur enveloppe.

Dans le cas des perturbateurs d'activité moyenne (HCl + A, fig. 8), on observe, comme dans le cas précédent, une disparition progressive de la structure fine de rotation. La perturbation se manifeste tout d'abord pour les raies P(1) et R(0) et se propage

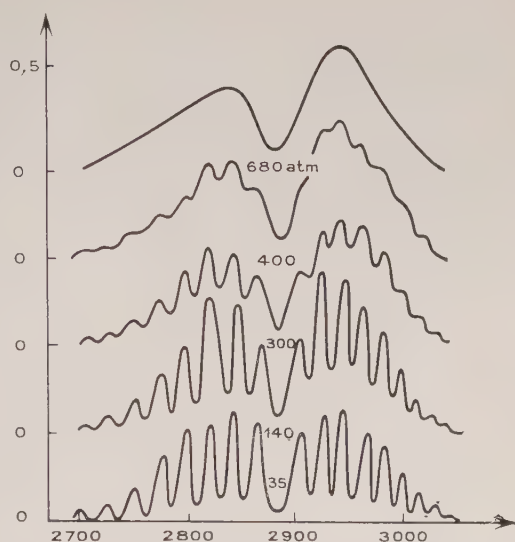


FIG. 7. — Perturbation de la bande fondamentale de HCl par différentes densités d'hélium à température constante (-80°C) [27]. En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\log(I/I_0)$.

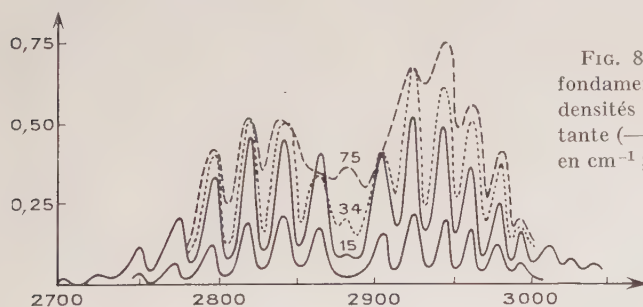
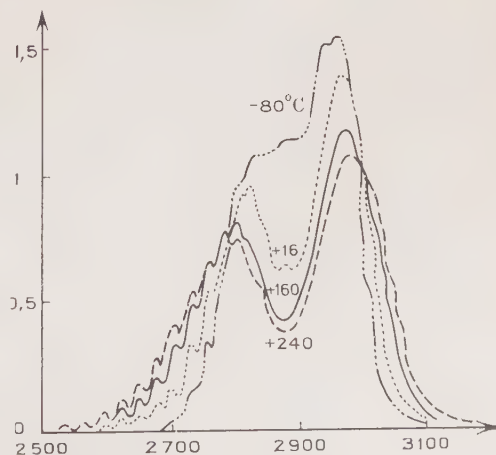


FIG. 8. — Perturbation de la bande fondamentale de HCl par différentes densités d'argon à température constante (-110°C) [27]. En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\log(I/I_0)$.

ensuite aux raies P(2), R(1), ... Simultanément une nouvelle bande, bande induite, apparaît centrée près de la fréquence $\nu(00 \rightarrow 10)$ de vibration pure, le plus souvent du côté des basses fréquences. La pression augmentant, la bande induite prend de l'intensité pour atteindre, aux pres-

FIG. 9. — Perturbation de la bande fondamentale de HCl, à densité constante et températures variables, pour le mélange HCl + A [27, 147]. En abscisse, ν en cm^{-1} ; en ordonnée, $\log(I/I_0)$.



sions très élevées, une intensité comparable à celle des bandes P et R. Ces dernières persistent, cependant, même aux pressions très élevées. L'effet de la température est inverse de celui de la pression ; plus elle est basse, plus l'intensité de la bande induite est grande (fig. 9) [144, 147].

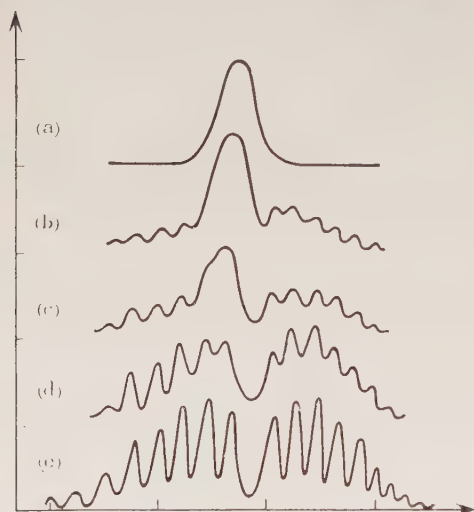


FIG. 10. — Perturbation de la bande fondamentale de HCl, à densités et températures variables, pour le mélange HCl + CO : la densité de CO saturante à -170°C est de 22 atm [8] : a) — 170°C , 7 atm ; b) — 160°C , 99 atm ; c) — 160°C , 8 atm ; d) — 160°C , 4 atm ; e) — 140°C , 1 atm.

Les perturbateurs très forts (par exemple, CO, N_2) induisent des effets similaires à ceux que produisent les perturbateurs modérés. Une différence importante est, cependant, à noter ; dans le cas des perturbateurs forts, les branches P et R disparaissent soit complètement aux températures suffisamment basses, soit presque complètement aux pressions très élevées ⁽¹⁵⁾ (fig. 10) [8]. Dans certains cas extrêmes on a l'impression qu'il se forme des complexes liés ($\text{HF} + \text{SO}_2$ [142]).

b) La bande induite a une structure fine bien définie. On peut l'observer à l'aide d'un spectrographe à haute résolution, si la pression n'est pas trop élevée [146, 156]. La structure observée n'est pas celle d'une bande Q activée par

pression ; cette bande n'est donc pas une bande Q induite (fig. 11).

c) L'intensité intégrée A de la bande 1ν de HCl (ou HBr, HF) varie, aux pressions basse et moyenne, conformément à l'équation (1). On trouve facilement ($\rho_{\text{HCl}} \ll \rho_{\text{X}}$)

$$(6) \quad A = -\frac{1}{d \rho_{\text{HCl}}} \int \text{Log} \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} d\nu \\ = \int \alpha_{\text{HCl}}(\nu) d\nu + \rho_{\text{X}} \int \alpha_{\text{HCl,X}}(\nu) d\nu = A_{\text{HCl}} + A_{\text{HCl,X}} \rho_{\text{X}}.$$

Les coefficients A_{HCl} et $A_{\text{HCl,X}}$ désignent respectivement l'intensité intégrée de la bande 1ν de la molécule libre HCl et le « coefficient de surface de bande » [23, 24].

d) La partie A_{BI} de l'intensité intégrée (6) associée à la bande induite a pu être mesurée séparément du reste de la bande en fonction de la température [148]. Dans l'intervalle entre 195 et 293°K on a trouvé une relation linéaire entre $\text{Log } A_{\text{BI}}$ et $1/T$:

⁽¹⁵⁾ Il s'agit toujours des températures et des pressions pour lesquelles le mélange reste gazeux.

(7)

$$\text{Log } A_{\text{BI}} = C_1 + (C_2/T).$$

L'ensemble des données décrites ci-dessus sera expliqué dans ce qui suit.

2. Théorie. Considération de base. — Avant de développer la théorie des phénomènes qui viennent d'être cités, il est utile de décrire, qualitativement, la base sur laquelle elle est construite. La discussion portera sur les trois points suivants: 1. analyse détaillée des données expérimentales, 2. description qualitative des complexes qui peuvent être formés dans un mélange gazeux comprimé, 3. base de la nouvelle théorie.

1. Analyse des données expérimentales. — Le premier point à élucider est relatif à la nature des systèmes responsables de l'apparition des bandes induites. Les observations suivantes permettent de répondre à cette question.

a) *Variation de l'intensité intégrée A avec la pression* [23, 24]. L'incrément ΔA de A , à partir de la valeur variable pour le gaz pur non comprimé, est proportionnel au produit des densités partielles ρ_{HCl} et ρ_{X} . Ceci montre que dans ce cas, comme dans les cas précédents, la perturbation est due aux paires de molécules.

b) *Structure de la bande induite* [146, 156]. — La bande induite est formée, aux basses pressions, des raies fines. Leurs fréquences sont caractéristiques de la paire HCl-X plutôt que de la molécule HCl seule (fig. 11). Ceci indique que les paires ont une structure bien définie (apparition des raies caractéristiques de la paire) et une durée de vie considérable (finesse des raies).

c) *Disparition des branches P et R* [8]. — Dans certains cas (par exemple, dans le mélange HCl + CO, fig. 10) et dans des conditions appropriées, les branches P et R disparaissent complètement malgré le fait que la phase reste gazeuse.

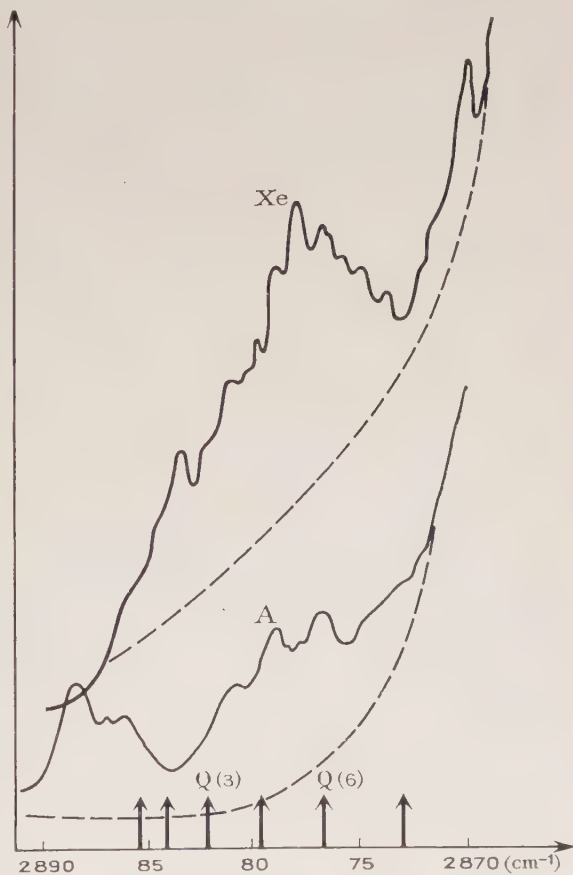


FIG. 11. Structure fine de la bande induite dans les mélanges HCl + Xe et HCl + A. Les flèches indiquent les fréquences des transitions $Q(J)$ [146]. En ordonnée, I/I_0 .

On conclut que dans ces cas seules sont présentes dans le mélange les paires HCl-X liées. Si les paires avaient une durée de vie finie, une fraction des molécules HCl au moins subsisteraient en tant que molécules libres et indiqueraient leur présence par les bandes P et R.

d) *Variation de l'intensité intégrée A_{BI} de la bande induite avec la température* [148]. — Son logarithme $\text{Log } A_{BI}$ varie linéairement avec l'inverse de la température absolue, $\text{Log } A_{BI} = C_1 + (C_2/T)$. Une telle variation étant caractéristique des spectres des systèmes binaires $A + B \rightleftharpoons AB$ dont l'équilibre est régi par la loi d'action de masses, on conclut que les molécules HCl, X et les paires HCl-X représentent un tel système. Ceci indique, à son tour, que la durée de vie τ des paires est plus grande que le temps τ_c entre collisions ; pour $\tau < \tau_c$, l'équilibre entre les paires et le reste du système n'aurait pas le temps de s'établir. Si cette conclusion est correcte, le coefficient C_2 est relié à l'énergie libre par la formule $\Delta F = -C_2 R$; la valeur $\Delta F = -1,1$ kcal/mole trouvée dans le cas du mélange HCl + A [148] semble confirmer cette interprétation.

En résumé, on peut dire que les systèmes responsables de l'apparition de la nouvelle bande sont soit les paires liées soit (et ?) les paires non liées de durée de vie $\tau > \tau_c$.

2. *Considérations théoriques préliminaires.* — Dans ce paragraphe on essaiera de

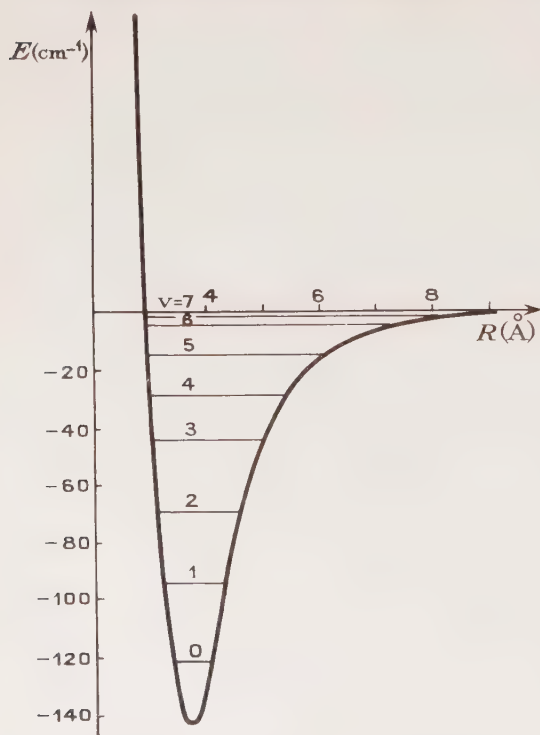


FIG. 12. — Energie d'interaction et répartition des niveaux de vibration du complexe HCl-A lié (potentiel 6-12 de Lennard-Jones [24, 27]).

voir si l'existence des paires liées ou celle des paires non liées de durée de vie $\tau > \tau_c$ correspond aux prévisions théoriques. Il ressort de cette étude qu'il existe dans un gaz comprimé, en principe, deux types d'agrégats moléculaires ayant les propriétés postulées : a) les molécules de van der Waals, b) les complexes activés (paires orbitantes).

Les molécules de van der Waals HCl-X sont les systèmes liés par les forces de van der Waals. Ces systèmes ont un nombre fini d'états liés si le potentiel attractif est suffisamment fort ; dans le cas contraire aucun état lié n'existe. Leur nombre approximatif peut être déterminé : a) en assimilant les molécules HCl et X à des masses ponctuelles, b) en écrivant l'énergie d'interaction sous la forme de fonction de Morse dont les

constantes sont ajustées de sorte qu'elle donne l'énergie de dissociation, la distance d'équilibre et la constante de force prévues par le potentiel 6-12 de Lennard-Jones ; ce dernier est connu expérimentalement. La détermination du nombre d'états liés se réduit alors au calcul des niveaux de vibration-rotation d'une molécule diatomique formée de deux masses ponctuelles M_{HCl} et M_{X} et soumise à une énergie potentielle donnée par la formule de Morse. Ce problème est facilement soluble [186] ⁽¹⁶⁾ ; les résultats sont consignés dans le tableau III et illustrés sur la figure 12. Il ressort de cette étude que les complexes HCl-X possèdent souvent un nombre non négligeable d'états liés ; ceci est en accord avec l'analyse expérimentale. Dans le cas de HCl-A on trouve pour l'énergie E la valeur de 0,4 kcal/mole ; cette valeur est à comparer à la valeur de 1,1 kcal/mole pour l'énergie libre F mesurée expérimentalement [148].

TABLEAU III. — *Molécules de van der Waals. Distance R_e d'équilibre, énergie D de dissociation, fréquence fondamentale ν_0 , constante B de rotation, nombre N_v d'états liés de vibration et nombre N_{rv} d'états liés de rotation-vibration (calculs faits à l'aide du potentiel 6-12 de Lennard-Jones [24, 27])*

	R_e (Å)	D (cm ⁻¹)	ν_0 (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	N_v	N_{rv}
HCl-He	3,29	42	46	0,428	2	$0,680 \times 10^2$
HCl-A	3,76	144	32	0,062	10	$0,816 \times 10^4$
HCl-Xe	4,15	197	28	0,034	15	$0,322 \times 10^5$
HF-He	2,90	47	57	0,598	2	$0,500 \times 10^2$
HF-A	3,36	159	45	0,111	8	$0,394 \times 10^4$

Les complexes activés sont, quant à eux, les systèmes non liés dotés d'une durée de vie relativement longue ; ils résultent des collisions entre HCl et X. Pour les décrire, on peut utiliser soit la théorie d'Eyring des vitesses de réaction [187], soit la théorie classique des collisions [185]. *a)* Si l'on se sert de la première description, on peut utiliser le même langage que lorsqu'on étudie les réactions d'association-dissociation du type $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Dans ces cas, l'énergie d'activation est négative et le complexe activé est situé au sommet de la barrière qui résulte de la superposition de l'énergie de van der Waals et de l'énergie centrifuge $\hbar^2 J(J+1)/2mR^2$. *b)* Si l'on utilise la théorie classique des collisions on trouve que, pour des molécules interagissant avec une énergie du type 6-12 de Lennard-Jones, trois types de trajectoires sont dynamiquement possibles (fig. 4a, b, c) ; seules les collisions orbitantes peuvent, éventuellement, avoir une durée de vie supérieure à τ_c . Il résulte de la théorie que, pour une valeur donnée du paramètre d'impact b , une collision n'est orbitante que si l'énergie est contenue dans une région très étroite située près du sommet de la barrière qu'on obtient si l'on

⁽¹⁶⁾ Ceci n'est vrai que si l'on se contente des résultats très approchés pour les états liés se situant près de la limite de dissociation. Les nombres du tableau III ne sont que peu précis.

superpose à l'énergie de van der Waals l'énergie centrifuge $\vec{J}^2/2mR^2$. Or, ceci est exactement la condition qui fixe la position du complexe activé dans la théorie d'Eyring. La conclusion est que, dans le cas présent, le rôle des complexes activés est joué par les paires orbitantes. Les distances $R_{\text{HCl-X}}$ entre les molécules du complexe activé peuvent facilement être calculées. Les résultats sont donnés dans le tableau IV et sur la figure 13. Ils montrent que les distances $R_{\text{HCl-X}}$ dans

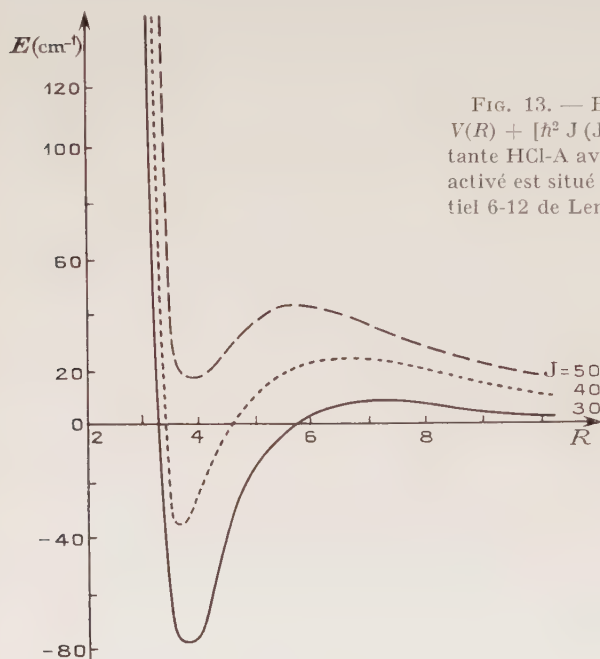


FIG. 13. — Energie d'interaction « effective » $V(R) + [\hbar^2 J(J+1)/2mR^2]$ pour la paire orbitante HCl-A avec $J = 30, 40$ et 50 . Le complexe activé est situé au sommet de la barrière (potentiel 6-12 de Lennard-Jones [24, 27]).

les complexes actifs sont beaucoup plus grandes que les distances $R_{\text{HCl-X}}$ dans les molécules de van der Waals (tableau III). Le mouvement de rotation-vibration de HCl (ou de HF, HBr, ...) est donc beaucoup moins perturbé dans le complexe activé que dans les molécules de van der Waals.

TABLEAU IV. — Couples orbitants (complexes activés). Distance $R_{\text{X-H-Y}}$ en angströms pour différents nombres quantiques J de rotation (potentiel 6-12 de Lennard-Jones [24, 27])

J	20	30	40	J	5	8	10
HCl-A	9,01	7,36	6,35	HCl-He	6,91	5,50	4,89
HCl-Xe	12,52	10,26	8,89	HF-He	5,74	4,55	4,01
HF-A	7,14	5,81	4,96				

En résumé, on peut dire que la théorie prédit deux types d'agrégats moléculaires de longue durée de vie, les molécules de van der Waals et les paires orbitantes. Leur pouvoir perturbateur est, cependant, très inégal.

3. *Hypothèses de base de la nouvelle théorie.* — Les résultats du paragraphe précédent permettent de présenter une formulation précise de la nouvelle théorie. Elle est basée sur les trois hypothèses que voici : a) le mélange comprimé est constitué de trois espèces moléculaires, la molécule libre HCl (ou HBr, HF, ...), la molécule libre X du perturbateur et la molécule liée de van der Waals HCl-X ⁽¹⁷⁾ ; b) les molécules HCl, X et HCl-X sont en équilibre thermodynamique,



régi par la loi d'action de masses ; c) les constantes d'équilibre sont données par la formule $K(T) = \exp(-\Delta F/R T)$. En admettant ces hypothèses on explique les perturbations spectrales comme suit. Aux basses pressions, l'équilibre est placé du côté gauche de l'équation (8) ; le spectre observé est celui de la molécule HCl (ou HBr, HF) libre. La pression augmentant, l'équilibre se déplace progressivement vers le côté droit de l'équation (8), le système contiendra en plus de raies de HCl, celles des molécules de van der Waals. Les bandes induites sont donc les bandes des complexes, d'où le nom proposé. Ainsi, le problème des perturbations spectrales sera résolu si l'on réussit à calculer : a) les énergies et les probabilités de transition des molécules de van der Waals HCl-X et b) les constantes $K(T)$ de l'équilibre (8).

On peut démontrer facilement qu'une théorie construite sur ces bases donne, d'emblée, la variation correcte de l'absorption induite avec p et T . En effet si l'on désigne par $\alpha^{\text{HCl}}(\nu)$, $\alpha^{\text{p}}(\nu)$ les coefficients d'absorption respectivement de HCl libre et de la molécule de van der Waals et par ρ^{HCl} , ρ^{X} , ρ^{p} les densités partielles, on trouve facilement

$$(9) \quad -\frac{1}{d} \text{Log} \frac{I}{I_0} = \rho^{\text{HCl}} \alpha^{\text{HCl}}(\nu) + \rho^{\text{p}} \alpha^{\text{p}}(\nu).$$

Comme la loi d'action de masses est supposée valable, on a $\rho^{\text{p}} = \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} K(T)$ ce qui donne ($\rho^{\text{p}} \ll \rho^{\text{HCl}}$)

$$(10a) \quad -\frac{1}{d} \text{Log} \frac{I}{I_0} = \rho^{\text{HCl}} \alpha^{\text{HCl}}(\nu) + \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} K(T) \alpha^{\text{p}}(\nu) = \rho^{\text{HCl}} \alpha^{\text{HCl}}(\nu) + \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} \alpha_{\text{HCl-X}}(\nu, T),$$

c'est-à-dire la loi d'absorption (1) valable pour les gaz comprimés. Quant à la relation entre $1/T$ et le logarithme de l'intensité intégrée A_{BI} , on l'obtient facilement en se rappelant que l'intensité induite est due au second terme de l'équation (9). Si l'on désigne par le symbole $\int_{\text{BI}}$ l'intégration sur la région spectrale de la bande induite et si l'on tient compte de l'hypothèse selon laquelle $K(T)$ est donné par la formule $K(T) = \exp(-\Delta F/R T)$, on trouve facilement

$$(10b) \quad \begin{aligned} \text{Log } A_{\text{BI}} &= \text{Log } \rho^{\text{p}} \int_{\text{BI}} \alpha^{\text{p}}(\nu) d\nu = \text{Log } \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} K(T) \int_{\text{BI}} \alpha^{\text{p}}(\nu) d\nu \\ &= \text{Log } \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} e^{-\Delta F/R T} \int_{\text{BI}} \alpha^{\text{p}}(\nu) d\nu \\ &= \text{Log } \rho^{\text{HCl}} \rho^{\text{X}} \int_{\text{BI}} \alpha(\nu) d\nu - \frac{\Delta F}{R T} = C_1 + \frac{C_2}{T}, \end{aligned}$$

⁽¹⁷⁾ En formulant ainsi la théorie on tient compte de l'argument présenté ci-dessus montrant que les complexes activés ne perturbent que peu les spectres. Voir aussi le paragraphe II.3.2.

c'est-à-dire la loi (7) découverte expérimentalement.

C'est tout ce que l'on peut déduire si l'on n'étudie pas d'une manière plus détaillée les propriétés dynamiques des molécules de van der Waals HCl-X. Ceci sera fait dans ce qui suit.

3. Théorie. Mouvement des systèmes HCl-X. -- Les bases de la nouvelle théorie ainsi jetées, on va étudier, dans le présent paragraphe, les mouvements des molécules de van der Waals HCl-X, avec X atomes de gaz rare. La description proposée est paramétrique en ce sens que les grandeurs d'origine électronique ne sont pas calculées explicitement ; l'effort est jugé inutile à l'heure actuelle ⁽¹⁸⁾.

1. Formulation du problème. — Il s'agit d'étudier le mouvement d'un complexe peu rigide, doté d'une rotation lente mais dont certaines parties (HCl) sont susceptibles de rotations rapides, plus ou moins gênées. Le mouvement d'un tel système, généralement compliqué, se simplifie pour une énergie d'interaction V purement radiale agissant entre les centres des gravité des molécules du complexe. Son énergie et son hamiltonien H se composent alors de quatre termes associés respectivement avec : *a*) la rotation-vibration de HCl, *b*) la translation de HCl, *c*) la translation de X, *d*) les interactions radiales entre HCl et X. On trouve

$$\begin{aligned}
 (11) \quad H = & H_{\text{rv}}^{\text{HCl}}(X_1, Y_1, Z_1) + H_{\text{t}}^{\text{HCl}}(X_2, Y_2, Z_2) + \\
 & + H_{\text{t}}^{\text{X}}(X_3, Y_3, Z_3) + V(X_2 - X_3, Y_2 - Y_3, Z_2 - Z_3) \\
 = & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) + \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \right] + \\
 & + \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\text{HCl}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{X}}} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_3^2} \right) - \right. \\
 & \left. + V(X_2 - X_3, Y_2 - Y_3, Z_2 - Z_3) \right].
 \end{aligned}$$

Pour les notations, voir la figure 14 ; μ_1 et K sont respectivement la masse réduite de HCl et sa constante de force. L'énergie V étant radiale, l'hamiltonien (11) est séparable. On peut l'interpréter comme décrivant : *a*) la rotation-vibration de HCl (« petite molécule »), *b*) la vibration-rotation-translation d'une molécule hypothétique constituée de deux masses ponctuelles M_{HCl} , M_{X} interagissant avec l'énergie $V(X_2 - X_3, Y_2 - Y_3, Z_2 - Z_3)$ (« grande molécule »). Il en résulte que : *a*) le mouvement de HCl dans un complexe lié par des forces purement radiales n'est pas affecté par le piégeage de HCl dans le complexe ; *b*) les moments angulaires $\vec{J}_1$, $\vec{J}_2$ et $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$ associés respectivement à la petite molécule, à la grande molécule et au complexe tout entier, sont séparément des constantes du mouvement.

La situation est très différente pour une énergie d'interaction non radiale. L'hamiltonien (11) n'est plus séparable. Les composantes angulaires de $\vec{J}$ introduisent un couplage entre $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ laissant seule leur somme $\vec{J}$ constante du

⁽¹⁸⁾ Les méthodes actuelles du calcul électronique ne sont pas assez fines pour pouvoir prédire, avec une probabilité raisonnable, les propriétés de grandeurs si délicates que les coefficients du développement en série de Fourier de l'énergie V d'interaction. Par contre, elles sont précieuses pour l'interprétation des résultats obtenus par l'expérience.

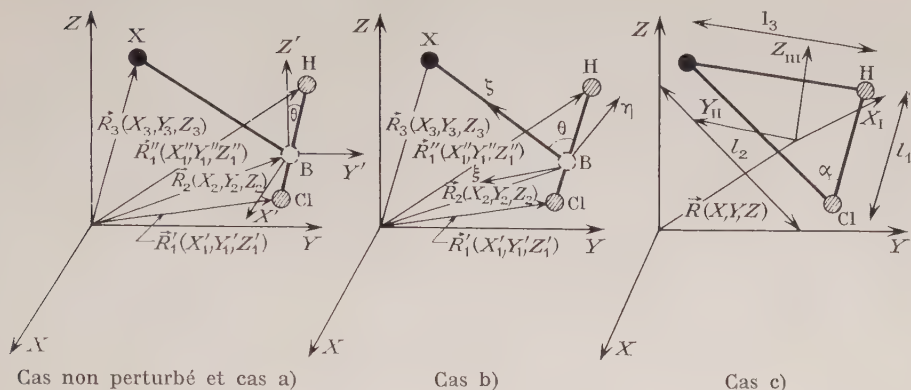


FIG. 14. — Définition des coordonnées utilisées dans les cas a), b), c) et non perturbé. Dans les cas a) et b), la grande molécule XX' est repérée par les coordonnées X_2, Y_2, Z_2 et X_3, Y_3, Z_3 des centres de gravité de HCl et de X définies dans le trièdre trirectangle XYZ fixe dans l'espace. La petite molécule est repérée par les coordonnées relatives $x_1 = x_1'' - x_1'$, $y_1 = y_1'' - y_1'$, $z_1 = z_1'' - z_1'$; ces coordonnées sont ensuite transformées en coordonnées relatives au trièdre $X'Y'Z'$ dans le cas a) et au trièdre mobile $\xi\eta\zeta$ dans le cas b). Dans le cas c) on utilise le trièdre $X_I Y_{II} Z_{III}$ des axes principaux de la molécule et les angles d'Euler qui le fixent par rapport au trièdre XYZ .

mouvement. Classiquement, on dira que $\vec{J}_1$ tourne autour de l'axe $HCl-X$ et que la précession est d'autant plus rapide que les forces angulaires sont plus grandes. Le problème à étudier est alors celui du couplage de deux moments angulaires associés respectivement à une rotation rapide (HCl) et à une rotation lente (complexe). On notera l'analogie avec les phénomènes du couplage de Hund dans les molécules diatomiques; le moment angulaire de la petite molécule correspond à celui des électrons et le moment angulaire de la grande molécule au moment de rotation des noyaux. Comme dans le cas du couplage de Hund, on distingue ici plusieurs cas de couplage. Le couplage est dit appartenir au cas a) si l'énergie de couplage est petite par rapport à l'énergie de rotation de la grande molécule. Il appartient au cas b) si l'énergie de couplage est grande par rapport à l'énergie de rotation de la grande molécule, mais petite par rapport à l'énergie de rotation de la petite molécule. Si l'énergie de couplage est grande par rapport à l'énergie de rotation de la petite molécule, on parle du cas c).

Du point de vue mathématique, le problème se ramène à la résolution, avec les conditions aux limites habituelles, de l'équation suivante :

$$(12) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_1^2} \right) + \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 - \frac{\hbar^2}{2M_{HCl}} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_2^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_X} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_3^2} \right) + V(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, X_3, Y_3, Z_3) \right] \Psi = E \Psi.$$

Présentée sous cette forme, l'équation (12) se prête mal à l'étude envisagée. Il est souhaitable d'y introduire des transformations suivant la nature dynamique du

mouvement du complexe. Dans le cas a) les rotations des deux molécules sont pratiquement indépendantes les unes des autres. Il est donc raisonnable de quantifier leurs moments angulaires par rapport à un axe fixe dans l'espace. Dans le cas b) le mouvement angulaire de la petite molécule est couplé à l'axe de la grande molécule. Ceci désigne cet axe comme axe de quantification de $\vec{J}_1$; pour étudier l'équation (12) on utilisera de préférence les coordonnées définies dans un trièdre mobile lié rigidement au complexe. Finalement, dans le cas c) la rotation de la petite molécule est pratiquement bloquée et l'emploi des coordonnées qu'on utilise dans la théorie des vibrations (par exemple des coordonnées de valence) y est particulièrement indiqué. La théorie prendra donc des formes assez différentes selon que le complexe appartiendra au cas a), b) ou c). Ceci impose une description séparée des différents cas qui peuvent se présenter.

2. **Complexes liés, cas a).** — Conformément à ce qui a été dit ci-dessus on se réfère à un trièdre fixe dans l'espace. Pour symétriser l'équation (12) par rapport aux coordonnées de la petite et de la grande molécules, on remplace les coordonnées X_2, Y_2, Z_2 et X_3, Y_3, Z_3 de la grande molécule par les coordonnées polaires correspondantes R, Θ, Φ et les coordonnées X, Y, Z du centre de gravité; on remplace aussi les coordonnées X_1, Y_1, Z_1 de la petite molécule par les coordonnées polaires r, θ, φ . Si, de plus, on développe en une série de Fourier la fonction $V(X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, X_3, Y_3, Z_3)$ qui est une fonction périodique paire de α ⁽¹⁹⁾, on trouve

$$(13) \quad \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{J}_1^2}{r^2} \right] - \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 - \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \left[-\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\vec{J}_2^2}{R^2} \right] + V_0(R) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + \right. \\ \left. + V_1(R_e) \cos \alpha + V_2(R_e) \cos 2\alpha \right\} \Psi = E \Psi,$$

où $\vec{J}_1$ et $\vec{J}_2$ sont les moments angulaires de la petite et de la grande molécules; on a posé aussi

$$\frac{1}{\mu_2} = \frac{1}{M_{\text{HCl}}} + \frac{1}{M_X}, \quad \mu = M_{\text{HCl}} + M_X.$$

L'équation (13) n'est plus séparable, les rotations des deux molécules étant couplées par l'intermédiaire de l'énergie angulaire $V_1 \cos \alpha + V_2 \cos 2\alpha + \dots$, $\alpha = \alpha(\theta, \varphi, \Theta, \Phi)$. Une solution approchée de l'équation (13) peut être obtenue en se basant sur le fait que l'énergie de couplage $V_1 \cos \alpha + V_2 \cos 2\alpha$ est faible par rapport à l'énergie de rotation de la grande molécule, que la précession est lente et les moments angulaires $\vec{J}_1, \vec{J}_2$ presque constants. Dans ces conditions la solution approchée de l'équation (13) peut être écrite sous la forme d'un produit,

$$(14) \quad \Psi(r, \theta, \varphi, R, \Theta, \Phi, X, Y, Z) = \chi_1(r, R) \chi_2(\theta, \varphi, \Theta, \Phi) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{R}),$$

tel que : a) χ_2 soit fonction propre de $\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \vec{J}^2$ et J_Z ; b) χ_1 soit déterminé par le principe de variation. Pour $\vec{J}_1, \vec{J}_2$ constants ($V_1 = V_2 = 0$), Ψ ainsi défini est une solution exacte de l'équation (13).

⁽¹⁹⁾ Ce développement n'est pas entièrement exact. Pour simplifier la présentation on y a négligé : a) la variation de $V_0, V_1, V_2, \dots$ avec r et b) celle de $V_1, V_2, \dots$ avec R et r .

La fonction χ_2 figurant dans l'équation (14) est entièrement déterminée par la condition lui imposant d'être fonction propre de $\vec{J}_1^2, \vec{J}_2^2, \vec{J}^2$ et J_Z . $\chi_2 = \chi^{J_1 J_2 J M}$ est une combinaison linéaire des produits des harmoniques sphériques

$$Y_{J_1 M_1}(\theta, \varphi) Y_{J_2 M_2}(\Theta, \Phi)$$

reliés par les coefficients de Clebsch-Gordan $C(J M | J_1 M_1 J_2 M_2)$ [188]; J_1, J_2, J et M sont les nombres quantiques associés respectivement à $\vec{J}_1, \vec{J}_2, \vec{J}$ et J_Z . χ_1 est déterminée, à son tour, à partir du principe de variation demandant que l'énergie associée à la fonction (14) soit aussi basse que possible. On trouve ⁽²⁰⁾ que $\chi_1(r, R)$ obéit à l'équation différentielle caractéristique de deux vibrateurs (an)-harmoniques non couplés :

$$(15) \quad \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2 \mu_1} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) - \frac{\hbar^2 J_1 (J_1 + 1)}{I_1 r_e} (r - r_e) + \right. \right. \\ + \frac{3 \hbar^2 J_1 (J_1 + 1)}{2 I_1 r_e^2} (r - r_e)^2 + \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 \Big] + \left[-\frac{\hbar^2}{2 \mu_2} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) - \right. \\ - \frac{\hbar^2 J_2 (J_2 + 1)}{I_2 R_e} (R - R_e) + \frac{3 \hbar^2 J_2 (J_2 + 1)}{2 I_2 R_e^2} (R - R_e)^2 + \\ \left. \left. + \frac{1}{2} f (R - R_e)^2 + \frac{1}{6} f' (R - R_e)^3 + \frac{1}{24} f'' (R - R_e)^4 \right] \right\} \chi_1 = \varepsilon(J_1, J_2, J, \vec{K}) \chi_1;$$

f, f' et f'' désignent respectivement $(\partial^2 V_0 / \partial R^2)_e, (\partial^3 V / \partial R^3)_e, (\partial^4 V / \partial R^4)_e$. L'équation (15) peut être résolue à l'aide de la théorie des perturbations, ce qui donne les résultats suivants.

L'énergie d'un complexe de type a) est donnée par l'équation

$$(16) \quad E = \text{Cte} + \hbar \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + B_{1v_1} J_1 (J_1 + 1) + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \\ + \hbar \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \kappa_{22} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_{2v_2} J_2 (J_2 + 1) + D_2 J_2^2 (J_2 + 1)^2 - \\ - \frac{V_2}{3} \left[1 - 8 \frac{\frac{3}{4} X (X - 1) - J_1 (J_1 + 1) J_2 (J_2 + 1)}{(2 J_1 - 1) (2 J_1 + 3) (2 J_2 - 1) (2 J_2 + 3)} \right] + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2 \mu},$$

avec

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\hbar}{\mu_1}}, \quad B_{1v_1} = B_1 + \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2 I_1} \left[1 + \frac{3 \hbar}{I_1 \omega_1} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \right], \\ D_1 = -\frac{\hbar^4}{2 I_1^3 \omega_1^2}, \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{f}{\mu_2}}, \quad \kappa_{22} = -\left(\frac{\hbar}{4 \mu_2 \omega_2} \right)^2 \left(5 \frac{f'^2}{3 \mu_2 \omega_2^2} - f'' \right), \\ B_{2v_2} = B_2 + \alpha_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2 I_2} \left[1 + \frac{3 \hbar}{I_2 \omega_2} \left(\frac{f'}{3 \mu_2 \omega_2^2} \sqrt{\frac{I_2}{\mu_2}} + 1 \right) \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) \right], \\ D_2 = -\frac{\hbar^4}{2 I_2^3 \omega_2^2}, \quad X = J_1 (J_1 + 1) + J_2 (J_2 + 1) - J (J - 1);$$

I_1 et I_2 représentent les moments d'inertie des deux molécules. L'énergie que représente l'équation (16) est celle de vibration-rotation-translation de deux molécules diatomiques, la petite et la grande, couplées par les forces non radiales.

⁽²⁰⁾ Le procédé implique l'évaluation des intégrales $\langle J_1 J_2 J M | \cos n \alpha | J_1 J_2 J M \rangle$, $n = 1, 2$. Pour le calcul de telles intégrales qui portent sur les fonctions du type Clebsch-Gordan, voir [188].

Chaque niveau non perturbé $v_1, J_1, M_1, v_2, J_2, M_2$ se décompose en $2J_1 + 1$ (ou $2J_2 + 1$) composantes selon une loi caractéristique de ce type de couplage (fig. 15). La séparation des composantes d'un multiplet donné dépend du paramètre V_2 indiquant la hauteur de la barrière de potentiel pour $\cos 2\alpha$. Les limites de validité de ce traitement s'obtiennent à partir du fait que dans le cas a) l'énergie de couplage est petite par rapport à l'énergie de rotation de la grande molécule. L'ordre de grandeur de cette dernière est donné, dans les niveaux faiblement excités, par la constante de rotation B_2 de la grande molécule ; le couplage a) est donc réalisé pour $V_2 < B_2$. Cette inégalité n'est que rarement satisfaite dans les complexes liés ; les complexes liés sont rarement des complexes a).

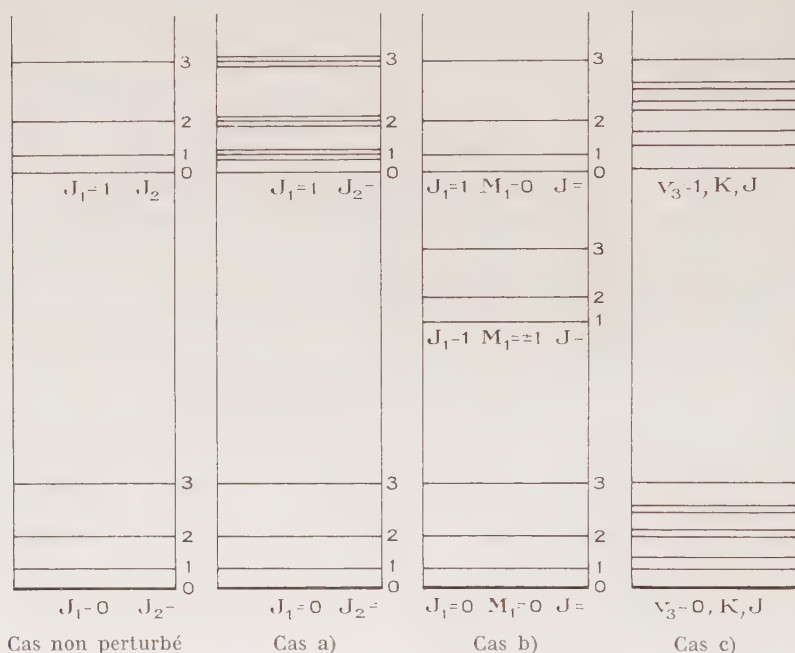


FIG. 15. — Répartition schématique des niveaux de rotation-vibration du complexe dans les cas non perturbé, a), b), c). Répartition irrégulière de niveaux de rotation dans le cas c).

Les règles de sélection sont données dans le tableau V. Pour les déterminer on a développé la fonction moment dipolaire $\vec{m}(r, R, \alpha)$ en série de Fourier :

$$(17) \quad \vec{m}(r, R, \alpha) = \vec{m}_0(r, R) + \vec{m}_1(r, R) \cos \alpha + \vec{m}'_1(r, R) \sin \alpha + \\ + \vec{m}_2(r, R) \cos 2\alpha + \vec{m}'_2(r, R) \sin 2\alpha + \dots$$

$\vec{m}_0$ représente le moment de recouvrement [70] ; $\vec{m}_1, \vec{m}'_1$ sont les composantes du moment dipolaire perturbé de la petite molécule et $\vec{m}_2, \vec{m}'_2$ les moments induits. On note que les moments induits $\vec{m}_0, \vec{m}_2, \vec{m}'_2$ rendent les transitions $\Delta J_1 = 0$ (la bande Q) faiblement permises. Néanmoins, étant donné la faiblesse des interactions dans le cas a), le spectre du complexe a) ressemble au spectre de la petite molécule libre au point qu'il est difficile de l'en distinguer.

TABLEAU V. — Règles de sélection dans le cas a) de couplage (les résultats indiqués dans les trois colonnes sont valables respectivement dans les spectres de rotation pure, de vibration-rotation de la petite molécule et de vibration-rotation de la grande molécule)

Δv_1	0	$\pm 1, \pm 2, \pm 3$	0
Δv_2	0	0	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$
ΔJ_1	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2$
ΔJ_2	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
ΔJ	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$

3. Complexes liés, cas b). — Le traitement du cas b) diffère de celui du cas a) en ce que les coordonnées r, θ, φ de la petite molécule ne se réfèrent plus au trièdre XYZ fixe dans l'espace, mais au trièdre $\xi\eta\zeta$ mobile, lié au complexe (fig. 14). Ce choix d'axes reflète le fait que le moment angulaire de la petite molécule est fortement couplé à l'axe de la grande molécule. On rappelle que le trièdre mobile $\xi\eta\zeta$ est choisi de sorte que l'axe ζ coïncide avec l'axe de la grande molécule, l'axe ξ soit contenu dans le plan XY du système fixe et le trièdre $\xi\eta\zeta$ soit orthogonal et droit. La définition des autres coordonnées est la même que dans le cas a). Après avoir effectué, dans l'équation (12), les transformations nécessaires on trouve

$$(18) \quad \left\{ \frac{\hbar^2}{2 \mu_1} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{J}_1^2}{r^2} \right] + \frac{1}{2} K (r - r_2)^2 + V_1(R_e) \cos \theta + \right. \\ \left. + V_2(R_e) \cos 2 \theta + \frac{\hbar^2}{2 \mu_2} \left[-\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{(\vec{J} - \vec{J}_1)^2}{R^2} \right] + \right. \\ \left. + V_0(R) - \frac{\hbar^2}{2 \mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\hbar^2}{\partial Y^2} + \frac{\hbar^2}{\partial Z^2} \right) \right\} \Psi = E \Psi ;$$

$\vec{J}$ est l'opérateur moment angulaire total, $\vec{J}_1$ celui de la petite molécule. Bien qu'équivalentes du point de vue mathématique, les équations (13) et (18) diffèrent sur les deux points que voici : a) les coordonnées θ, φ de l'équation (18) ne sont pas les mêmes que les coordonnées θ, φ de l'équation (13) du fait qu'elles se réfèrent à des trièdres différents ; b) le couplage entre la petite et la grande molécules ne s'exprime plus par l'intermédiaire des termes

$$V_1 \cos \alpha + V_2 \cos 2 \alpha \equiv V_1 \cos \theta + V_2 \cos 2 \theta,$$

mais par l'intermédiaire du moment angulaire total $\vec{J} = \vec{J}(\theta, \varphi, \Theta, \Phi)$. Pour trouver une solution approchée de cette équation dans les conditions caractéristiques du cas b) on se base sur le fait que, dans ce cas, la précession de $\vec{J}_1$ autour de l'axe de la grande molécule est rapide de sorte que seule la composante $J_{1\zeta}$ de $\vec{J}_1$ le long de cet axe (l'axe ζ) peut raisonnablement être considérée comme une constante du mouvement. Dans ces conditions, la solution approchée de l'équation (18) peut être écrite sous forme d'un produit,

$$(19) \quad \Psi(r, \theta, \varphi, R, \Theta, \Phi, X, Y, Z) = \chi_1(r, R, \theta) \chi_2(\varphi, \Theta, \Phi) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{R}),$$

tel que : a) χ_2 soit fonction propre de $J_{1\zeta}$, $\vec{J}^2$ et J_Z ; b) χ_1 soit déterminé par le principe de variation.

La fonction χ_2 figurant dans l'équation (19) est entièrement déterminée par

la condition lui imposant d'être fonction propre de $\vec{J}^2$, J_{1z} et J_z . $\chi_2 = \chi_2^{\text{JKM}}$ est la fonction caractéristique du rotateur symétrique [188]; J , K , M sont les nombres quantiques associés respectivement à $\vec{J}$, J_{1z} et J_z . χ_1 est déterminé, à son tour, à partir du principe de variation impliquant que l'énergie associée à la fonction (19) soit aussi basse que possible. On trouve ⁽²¹⁾ que $\chi_1(r, R, \theta)$ obéit à une équation différentielle caractéristique d'un vibreur-rotateur soumis à un champ de forces et d'un vibreur anharmonique :

$$(20) \quad \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) + \frac{\hbar^2 \vec{J}_1^2}{2} \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} \right) - \frac{\hbar^2 \vec{J}_1^2}{I_1 r_e} (r - r_e) + \right. \right. \\ + \frac{3\hbar^2 \vec{J}_1^2}{2 I_1 r_e^2} (r - r_e)^2 + \frac{1}{2} K (r - r_e)^2 + V_1 \cos \theta + V_2 \cos 2\theta \Big] + \\ + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) \right) - \frac{\hbar^2}{\mu_2 R_e^3} [J(J+1) - 2M_1^2] (R - R_e) + \right. \\ + \frac{3\hbar^2}{2\mu_2 R_e^4} [J(J+1) - 2M_1^2] (R - R_e)^2 + \frac{1}{2} f (R - R_e)^2 + \frac{1}{6} f' (R - R_e)^3 + \\ \left. \left. + \frac{1}{24} f'' (R - R_e)^4 \right] \right\} \chi_1 = \varepsilon(J_1, M_1, \vec{K}) \chi_1.$$

$\vec{J}_1$ représente l'opérateur moment angulaire de la petite molécule, dont on a calculé la moyenne sur la fonction χ_2 , $\vec{J}_1 = \langle \chi_2 | \vec{J}_1 | \chi_2 \rangle$. L'équation (20) peut être résolue à l'aide de la théorie des perturbations ce qui donne les résultats suivants.

L'énergie d'un complexe du type b) est donnée par la formule que voici ($J \geq M_1$):

$$(21) \quad E = Cte + \hbar \omega_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) + B_{1v_1} J_1 (J_1 + 1) + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \\ + \frac{I_3 V_1^2}{\hbar^2} \frac{J_1 (J_1 + 1) - 3 M_1^2}{J_1 (J_1 + 1) (2 J_1 + 1) (2 J_1 + 3)} + V_2 \frac{1 - 4 M_1^2}{(2 J_1 + 1) (2 J_1 + 3)} + \\ + \hbar \omega_2 \left(v_2 + \frac{1}{2} \right) + \kappa_{22} \left(v_2 + \frac{1}{2} \right)^2 + B_{2v_2} [J(J+1) - 2 M_1^2] + \\ + D_2 [J(J+1) - 2 M_1^2]^2 + \frac{\vec{K}^2 \hbar^2}{2 \mu}, \text{ avec}$$

$$B_{1v_1} = B_1 + \alpha_1 \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{2 I_3} \left[1 + \frac{3 \hbar I_3}{I_1^2 \omega_1} \left(v_1 + \frac{1}{2} \right) \right], \quad \frac{1}{I_3} = \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2}.$$

Les symboles autres que B_{1v_1} ont la même signification que dans l'équation (16). Les niveaux d'énergie que donne l'équation (21) sont représentés schématiquement par la figure 15. L'équation elle-même est constituée de deux groupes de termes: a) les termes associés à la petite molécule décrivant la rotation-vibration de HCl soumis au champ de forces de X. La perturbation est apparentée à celle de l'effet Stark; elle lève partiellement la dégénérescence des niveaux non perturbés en les décomposant chacun en $J_1 + 1$ composantes. Seule persiste la dégénérescence due à l'équivalence des deux directions de projection de $\vec{J}_1$ sur l'axe du complexe; l'énergie dépend de M_1^2 plutôt que de M_1 . De plus, les niveaux de rotation de la petite molécule ne sont pas seulement décomposés mais aussi déplacés; le

⁽²¹⁾ Le procédé implique l'évaluation de l'intégrale $\langle J K M | \vec{J}^2 - 2 \vec{J} \vec{J}_1 + \vec{J}_1^2 | J K M \rangle$. Pour le calcul de cette intégrale, voir [188] p. 175.

déplacement dépend de J_1 . Pour une énergie du type $V_1 \cos \theta$, la perturbation est notable uniquement pour les niveaux $J_1 = 0$ et 1 et diminue rapidement avec J_1 ; le contraire est vrai pour une énergie du type $V_2 \cos 2\theta$ (fig. 16). b) Les termes associés à la grande molécule sont comparables à ceux de rotation-vibration d'une

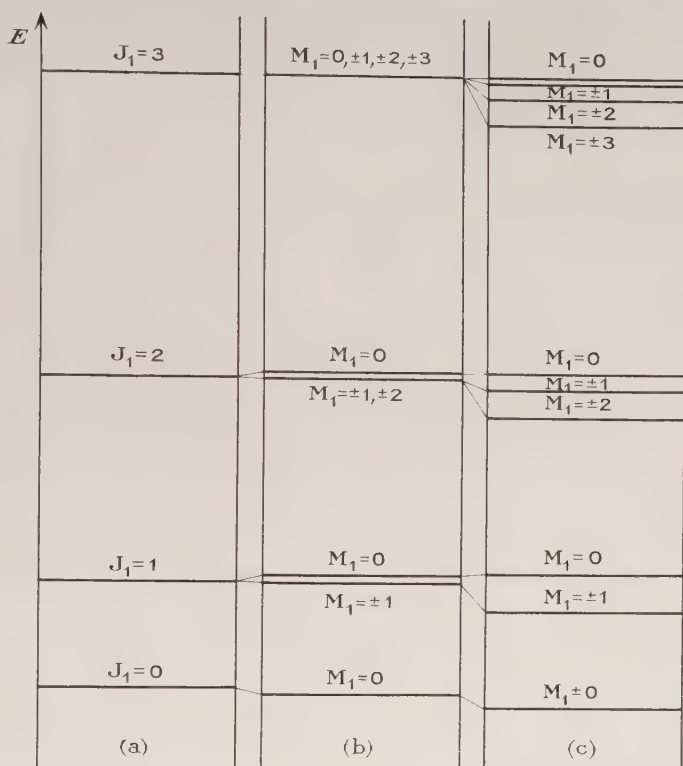


FIG. 16. — Déplacement et décomposition des niveaux de rotation de la petite molécule : a) molécule non perturbée ; b) $V_1 = B_1, V_2 = 0$; c) $V_1 = 0, V_2 = B_1$. B_1 est la constante de rotation de la petite molécule.

molécule diatomique dans un état électronique autre que Σ . Le rôle de la composante $(\vec{L} + \vec{S})_z$ du moment angulaire électronique le long de l'axe ζ de la molécule est assumé par la projection J_{1z} du moment angulaire de la petite molécule le long de l'axe du complexe. Par conséquent, l'énergie de rotation de la grande molécule est fonction de $J(J+1) - 2M_1^2$ avec $J \geq M_1$, plutôt que de $J(J+1)$. Les limites de la validité de ce traitement peuvent être obtenues en partant du fait que dans le cas b) l'énergie de couplage est grande par rapport à l'énergie de rotation de la grande molécule et petite par rapport à celle de la petite molécule. Ceci impose les restrictions suivantes sur les paramètres V_1 et V_2 :

$$B_2 < V_1^2/2 B_1 < B_1, \quad B_2 < V_2 < B_1.$$

Les règles de sélection qu'on peut obtenir à partir du développement (17) pour $\vec{m}$ sont consignées dans le tableau VI. L'énergie perturbatrice $V_1 \cos \theta$ rend les transitions $\Delta J_1 = 0$ fortement permises sans que l'intervention des moments

induits soit nécessaire ; la perturbation $V_2 \cos 2\theta$ est inactive dans ce sens. La structure de la bande associée aux transitions $\Delta J_1 = 0$ est fortement influencée par l'effet Stark intramoléculaire et ne dépend que peu de la différence $B_{11} - B_{10}$ des constantes rotationnelles ; ce n'est donc pas une branche Q. Dans ses grandes lignes le spectre du complexe b) ressemble au spectre de la petite molécule libre avec ses branches P et R ; il contient, cependant, une nouvelle branche centrale en croix entre elles. Les raies P(n) et R(n) sont soit toutes perturbées pour une énergie $V_2 \cos 2\theta$, soit peu perturbées, à l'exception des raies P(1) et R(0), pour une énergie $V_1 \cos \theta$.

TABLEAU VI. — Règles de sélection dans le cas b) de couplage (les résultats indiqués dans les trois colonnes sont valables respectivement dans les spectres de rotation pure, de vibration-rotation de la petite molécule et de vibration-rotation de la grande molécule)

Δv_1	0	$\pm 1, \pm 2, \pm 3$	0
Δv_2	0	0	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$
ΔJ_1	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
ΔM_1	$0, \pm 1$	± 1	± 1
ΔJ	$0, \pm 1$	± 1	± 1

4. Complexes liés, cas c). — Dans le cas c), l'énergie de couplage est, par définition, grande par rapport à l'énergie de rotation de la petite molécule. Celle-ci est alors effectivement bloquée et le complexe HCl-X peut être assimilé à une molécule triatomique semi-rigide. Les coordonnées utiles dans ce cas sont les coordonnées de déplacement $\rho_1 = \Delta l_1$, $\rho_2 = \Delta l_2$, $\rho_3 = \sqrt{l_1 l_2} \Delta \alpha$ (fig. 14), les angles d'Euler Θ , Φ , ψ fixant le trièdre des axes principaux et les coordonnées du centre de gravité du complexe XYZ. Si l'on introduit $\rho_1, \rho_2, \dots$, Y, Z dans l'équation (12) et si l'on se contente de l'approximation de vibreur harmonique et de rotateur rigide, on a

$$(22) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{ij=1}^3 g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial \rho_i \partial \rho_j} + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^3 f_{ij} \rho_i \rho_j - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{p_I^2}{I_I} + \frac{p_{II}^2}{I_{II}} + \frac{p_{III}^2}{I_{III}} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\xi^2}{\xi X^2} + \frac{\xi^2}{\xi Y^2} + \frac{\xi^2}{\xi Z^2} \right) \right] \Psi = E \Psi.$$

Dans cette équation g^{ij} et f_{ij} sont les éléments des matrices $\mathbf{G}$ et $\mathbf{F}$ de Wilson [189], I_I, I_{II}, I_{III} les moments principaux d'inertie du complexe et p_I, p_{II}, p_{III} les composantes du moment angulaire par rapport au trièdre des axes principaux. Les solutions de cette équation sont connues. On trouve, en particulier, que dans le cas le plus général de rotateur asymétrique, seuls sont constants $\vec{J}^2$ et J_Z . La solution a la forme suivante :

(23) $\Psi(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \psi, \Theta, \Phi, X, Y, Z) = \chi_1(\rho_1, \rho_2, \rho_3) \chi_2(\Theta, \psi, \Phi) \exp(i \vec{K} \cdot \vec{r})$. Dans cette équation $\chi_2 = \chi_2^{J^2 M}(\Theta, \psi, \Phi)$ est la fonction rotateur asymétrique qui diagonalise $\vec{J}^2$ et J_Z ; $\chi_1 = \prod_{i=1}^3 \chi_i(n_i)$ est le produit de trois fonctions χ_i du vibreur harmonique associées aux coordonnées normales n_i . La fonction Ψ de cette forme conduit aux résultats que voici.

L'énergie du complexe du type c) est donnée par la formule suivante :

$$(24) \quad E = \hbar \omega_1 (v_1 + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_2 (v_2 + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_3 (v_3 + \frac{1}{2}) + \frac{I_I + I_{III}}{2} J(J+1) + \frac{I_I - I_{III}}{2} E(J, \tau, \kappa) + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2\mu};$$

$E(J, \tau, \kappa)$ est une fonction complexe des nombres quantiques J, τ et du paramètre d'asymétrie κ [189]. Les niveaux d'énergie que donne la formule (24) sont représentés schématiquement dans la figure 15. Cette énergie est caractéristique d'une molécule triatomique relativement rigide assimilable à un rotateur rigide et comportant trois degrés de liberté vibrationnels : $\nu(\text{H-Cl})$, $\nu(\text{HCl-X})$,

$\delta(\text{Cl} \angle \text{H} \text{X})$. Les termes associés à la rotation de la petite molécule ont disparu ; ils sont remplacés par ceux qui représentent sa libration à l'intérieur du complexe.

Les règles de sélection sont données dans le tableau VII. Pour les déterminer, on a développé la fonction moment dipolaire $\vec{m}(\rho_1, \rho_2, \rho_3)$ en série de Taylor en limitant le développement aux termes linéaires :

(25) $\vec{m}(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = \vec{m}_0 + (\partial \vec{m} / \partial \rho_1)_0 \rho_1 + (\partial \vec{m} / \partial \rho_2)_0 \rho_2 + (\partial \vec{m} / \partial \rho_3)_0 \rho_3$; $(\partial \vec{m} / \partial \rho_i)_0$ représente la dérivée de $\vec{m}$ par rapport à ρ_i au point d'équilibre. Il résulte pour le complexe c) un spectre très différent de celui de la petite molécule libre. Les branches P et R y sont totalement absentes et remplacées par une nouvelle bande relativement étroite. Ceci est dû à ce que les moments d'inertie du complexe sont grands par rapport à celui de la petite molécule. La structure de la nouvelle bande est compliquée et difficile à résoudre.

TABLEAU VII. — Règles de sélection dans le cas c) de couplage [les résultats indiqués dans les trois colonnes sont valables respectivement pour les bandes $1\nu(\text{H-Cl})$, $1\nu(\text{HCl-X})$ et $1\delta(\text{Cl} \angle \text{H} \text{X})$].

Δv_1	± 1	0	0
Δv_2	0	± 1	0
Δv_3	0	0	± 1
ΔJ	0, ± 1	0, ± 1	0, ± 1
$g \leftrightarrow u$; $A \leftrightarrow B_2$; $A \leftrightarrow B_3$; $B_1 \leftrightarrow B_2$; $B_1 \leftrightarrow B_3$			

4. **Théorie. Considérations thermodynamiques.** — Le présent paragraphe est relatif à l'étude de la constante d'équilibre $K(T)$ qui régit la concentration des complexes liés. En accord avec les hypothèses du paragraphe II.2.3, cet équilibre est supposé obéir aux lois habituelles de l'équilibre chimique. $K(T)$ peut alors être calculé à l'aide de la formule bien connue

$$(26) \quad \frac{[\text{HCl-X}]}{[\text{HCl}][\text{X}]} = \frac{Q_{\text{HCl-X}}}{Q_{\text{HCl}} Q_{\text{X}}} e^{D/kT} = \frac{\left[\sum_{i=1}^{N_{rv}} \exp \left(- \frac{E_i^{\text{HCl-X}} - E_0^{\text{HCl-X}}}{kT} \right) \right] e^{D/kT}}{\left[\sum_{i=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{E_i^{\text{HCl}} - E_0^{\text{HCl}}}{kT} \right) \right] \left[\sum_{i=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{E_i^{\text{X}} - E_0^{\text{X}}}{kT} \right) \right]} ;$$

N_{rv} désigne le nombre d'états liés de la molécule de van der Waals HCl-X ; $Q_{\text{HCl-X}}$, Q_{HCl} , Q_{X} sont les fonctions de répartition de HCl-X , HCl , X respective-

ment et D est l'énergie de dissociation du complexe. Le calcul de $Q_{\text{HCl-X}}$ est compliqué du fait que la molécule de van der Waals, en général, un nombre fini N_{rv} d'états liés. La discussion sera partagée en trois parties correspondant aux complexes a), b), c). Les formules finales pour $K(T)$ seront données dans le paragraphe II.4.4.

1. Complexes liés, cas a). — La fonction de répartition $Q_{\text{HCl-X}}$ peut être calculée à l'aide de la théorie thermodynamique des perturbations [190]. L'énergie du complexe est partagée en deux composantes E_i^0 et E_i^1 telles que E_i^1 soit petit par rapport à kT pour tous les états liés. Ceci permet de présenter $Q_{\text{HCl-X}}$ sous forme d'une série :

$$(27) \quad Q_{\text{HCl-X}} = \sum_i e^{-E_i/kT} = \sum_i e^{-(E_i^0 + E_i^1)/kT} = \sum_i e^{-E_i^0/kT} \left(1 - \frac{E_i^1}{kT} + \dots \right) \\ = \sum_i e^{-E_i^0/kT} - \frac{1}{kT} \sum_i E_i^1 e^{-E_i^0/kT} + \dots = Q_0 + Q_1 + \dots$$

Ce développement est valable si $E_i^1/kT < 1$ pour tous les i . Ceci est généralement le cas pour les complexes a) où $|E_i| = |E_i^0 + E_i^1| < D < kT$ (fig. 17). La série converge alors rapidement et souvent il suffit de considérer uniquement

son premier terme Q_0 ⁽²²⁾.

Le procédé qui a été utilisé est le suivant. L'expression (16) de l'énergie du complexe est tout d'abord transformée, conformément à l'équation (26), en transférant l'origine des énergies du fond de la cuvette de la surface d'énergie à l'état fondamental du système. Ensuite, E_i est partagée en E_i^0 et E_i^1 de façon appropriée. On trouve

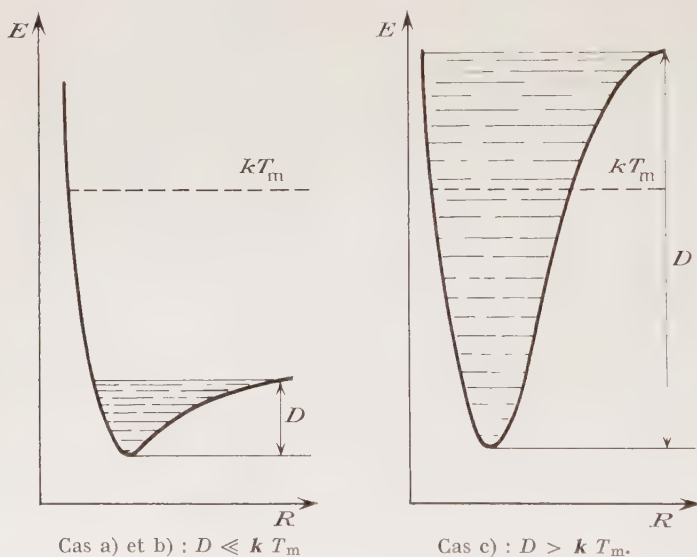


FIG. 17. — Les courbes d'énergie dans les cas a), b) et c). Dans les cas a) et b) l'énergie de dissociation D est petite par rapport à l'énergie thermique moyenne kT_m . Dans le cas c), l'énergie de dissociation D est plus grande que kT_m .

$$(28) \quad E = \left\{ \hbar \omega_1 v_1 + B_1 J_1 (J_1 + 1) + [(\hbar \omega_2 + \alpha_{22}) v_2 + \alpha_{22} v_2^2 + \right. \\ \left. + (B_2 + \frac{1}{2} \alpha_2) J_2 (J_2 + 1) + \alpha_2 J_2 (J_2 + 1) v_2 + D_2 J_2^2 (J_2 + 1)^2 \right] +$$

⁽²²⁾ La séparation de E_i en $E_i^0 + E_i^1$ doit satisfaire à la condition $|E_i^1|/kT < 1$. Cette séparation dépend donc de T et n'a rien de commun avec la séparation dont on se sert dans la théorie quantique des perturbations.

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2\mu} \left\} + \left\{ \frac{1}{2} \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) + \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) v_1 + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \right. \\
 & \left. + \frac{8 V_2}{3} \frac{\frac{3}{4} X (X - 1) - J_1 (J_1 + 1) J_2 (J_2 + 1)}{(2 J_1 - 1) (2 J_1 + 3) (2 J_2 - 1) (2 J_2 + 3)} \right\} = \\
 & = \left\{ \hbar \omega_1 v_1 + B_1 J_1 (J_1 + 1) + E_2(v_2, J_2) + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2\mu} \right\} + \\
 & + \left\{ \frac{1}{2} \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) + \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) v_1 + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \frac{8}{3} V_2 g \right\}.
 \end{aligned}$$

Le calcul de Q_0 est associé aux termes entre les premières accolades (E_1^0) et le calcul de Q_1 aux termes entre les dernières accolades (E_1^1).

La fonction Q_0 est le produit de quatre facteurs : a) le facteur $(1 - e^{-\hbar\omega_1/kT})^{-1}$ est associé au terme $\hbar \omega_1 v_1$ indiquant la vibration de la petite molécule ; b) le facteur kT/B_1 est associé au terme $B_1 J_1 (J_1 + 1)$ décrivant la rotation (rigide) de la petite molécule ; c) le facteur

$$\begin{aligned}
 (29) \quad \sum_{v_2 J_2} e^{-E(v_2, J_2)/kT} &= \sum_{v_2 J_2} \left(1 - \frac{E_2(v_2, J_2)}{kT} + \dots \right) \\
 &= N_{rv} - N_{rv} \frac{\bar{E}_2}{kT} + N_{rv} \frac{\bar{E}_2^2}{2k^2 T^2} - \dots \simeq N_{rv} e^{-D/2kT}
 \end{aligned}$$

est associé au terme $E_2(v_2, J_2)$ qui indique la rotation-vibration de la grande molécule ; N_{rv} désigne le nombre et $\bar{E}_2 \simeq D/2$ l'énergie moyenne des états liés de cette dernière ⁽²³⁾ ; d) le facteur $\sqrt{\mu^3 k^3 T^3 / 8 \pi^3 \hbar^6} \mathcal{V}$ est associé au terme $\hbar^2 \vec{K}^2 / 2\mu$ indiquant la translation de la particule μ enfermée dans le volume $\mathcal{V}$. Si l'on multiplie les quatre facteurs entre eux, on trouve

$$\begin{aligned}
 (30) \quad Q_0 &= \frac{1}{1 - e^{\hbar\omega_1/kT}} \frac{kT}{B_1} N_{rv} \left(1 - \frac{\bar{E}_2}{kT} + \frac{\bar{E}_2^2}{2k^2 T^2} - \dots \right) \sqrt{\frac{\mu^3 k^3 T^3}{8 \pi^3 \hbar^6}} \mathcal{V}, \\
 &\simeq \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_1/kT}} \frac{kT}{B_1} N_{rv} e^{-D/2kT} \sqrt{\frac{\mu^3 k^3 T^3}{8 \pi^3 \hbar^6}} \mathcal{V}.
 \end{aligned}$$

Le facteur Q_1 s'obtient d'une façon semblable, mais il ne contient que des termes mineurs sans importance pour la présente discussion ⁽²⁴⁾.

Le résultat le plus important de cette étude est que la fonction de répartition du complexe a) est approximativement proportionnelle à N_{rv} , nombre d'états liés de rotation-vibration du complexe. Qualitativement ceci indique que si $D \ll kT$, les états du système sont pratiquement dégénérés par rapport à kT (fig. 17) ; la fonction de répartition se réduit au poids statistique. Comme la constante

⁽²³⁾ La démonstration n'est valable que si $D < kT$.

⁽²⁴⁾ Pour le facteur Q_1 on trouve l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 (30a) \quad Q_1 &= - \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_1/kT}} \left\{ \left[kT \frac{\alpha_1}{2 B_1^2} + k^2 T^2 \frac{2 D_1}{B_1^3} + \frac{e^{-\hbar\omega_1/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_1/kT}} \frac{kT \alpha_1}{B_1^2} \right] \times \right. \\
 &\quad \left. \times N_{rv} \left(1 - \frac{\bar{E}_2}{kT} + \dots \right) - \frac{V_2}{3 kT} f(B_1) \right\} \sqrt{\frac{\mu^3 k^3 T^3}{8 \pi^3 \hbar^6}} \mathcal{V},
 \end{aligned}$$

où $f(B_1)$ est une fonction compliquée de B_1 . Le facteur Q_1 est relatif aux effets de couplage de rotation-vibration de la petite molécule et aux effets de couplage petite molécule-grande molécule.

d'équilibre $K(T)$ et la concentration des complexes liés sont, toutes les deux, proportionnelles à $Q_{\text{HCl-X}}$ ($\simeq Q_0$), on en déduit le résultat important que la concentration des complexes a) liés est proportionnelle au nombre d'états liés de ceux-ci.

2. Complexes liés, cas b). — Les complexes b) sont traités en partant des mêmes bases que dans le paragraphe précédent (fig. 17). Les deux calculs diffèrent en ce que : a) la rotation de la petite molécule dans le complexe b) est gênée ; b) les nombres quantiques M_1 et J associés respectivement à la petite et à la grande molécules sont reliés par la condition $J \geq M_1$ qui indique le couplage entre $\hat{J}_1$ et l'axe du complexe. La fonction de répartition $Q_{\text{HCl-X}}$ peut alors être calculée comme suit.

L'expression de l'énergie (21) du complexe b) est tout d'abord transformée en déplaçant l'origine des énergies du fond de la cuvette de la surface de l'énergie à l'état fondamental du complexe. Ensuite E_1 est partagé en E_1^0 et E_1^1 de la manière indiquée ci-dessous. On trouve

$$(31) \quad E = \left\{ [\hbar \omega_1 v_1 + B_1 J_1 (J_1 + 1)] + [(\hbar \omega_2 + \kappa_{22}) v_2 + \kappa_{22} v_2^2 + \right. \\ \left. + (B_2 + \frac{1}{2} \alpha_2) (J (J + 1) - 2 M_1^2) + \alpha_2 (J (J + 1) - 2 M_1^2) v_2 + \right. \\ \left. + D_2 (J (J + 1) - 2 M_1^2)^2 \right] + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2 \mu} \left\} + \left\{ \frac{1}{2} \alpha_1 J_1 (J_1 - 1) - \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) v_1 + \right. \\ \left. + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \frac{I_3 V_1^2}{\hbar^2} \left(\frac{J_1 (J_1 + 1) - 3 M_1^2}{J_1 (J_1 + 1) (2 J_1 - 1) (2 J_1 + 3)} + \frac{1}{3} \right) + \right. \\ \left. + V_2 \left(\frac{1 - 4 M_1^2}{(2 J_1 - 1) (2 J_1 + 3)} + \frac{1}{3} \right) \right\} = \left\{ \hbar \omega_1 v_1 + B_1 J_1 (J_1 + 1) + \right. \\ \left. + E_2(v_2, J, M_1) + \frac{\vec{K}^2 \hbar^2}{2 \mu} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) + \alpha_1 J_1 (J_1 + 1) v_1 + \right. \\ \left. + D_1 J_1^2 (J_1 + 1)^2 + \frac{I_3 V_1^2}{\hbar^2} Q'_1(J_1, M_1) + V_2 Q'_2(J_1, M_1) \right\} = E^0 + E^1 ;$$

Q_0 est associé à E^0 et Q_1 à E^1 .

Si l'on utilise la séparation ci-dessus, le calcul de Q_0 devient identique à celui décrit dans le cas a). La formule (30) pour Q_0 s'applique aussi au cas b) et toutes les conclusions du paragraphe précédent restent valables. Le calcul de Q_1 est, au contraire, assez compliqué mais il ne présente pas beaucoup d'intérêt pour la présente discussion. On notera que l'influence des termes exprimant l'empêchement de la rotation de la petite molécule est très petite. Ceci n'est pas étonnant du fait que les barrières V_1 et V_2 sont petites par rapport à $k T$ dans le cas b) ⁽²⁵⁾.

⁽²⁵⁾ Si l'on introduit quelques approximations, on trouve pour Q_1 l'expression suivante :

$$(31a) \quad Q_1 = - \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_1 / k T}} \left\{ \left[k T \frac{\alpha_1}{2 B_1^2} + k^2 T^2 \frac{2 D_1}{B_1^3} + \frac{e^{-\hbar \omega_1 / k T}}{1 - e^{-\hbar \omega_1 / k T}} \frac{k T}{B_1^2} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{N_v}{9 N_{rv}} \frac{V_1^2 I_3}{\hbar^2 B_1^2} + \frac{4}{45} \frac{N_v}{N_{rv}} \frac{V_2}{B_1^2} \right] N_{rv} + \frac{N_v k T}{3 B_1^2} \right\} \left(1 - \frac{\bar{E}_2}{k T} + \dots \right) \sqrt{\frac{\mu^3 k^3 T^3}{8 \pi^3 \hbar^6}} ;$$

N_v désigne le nombre d'états de vibration liés au complexe. Le terme Q_1 exprime les différents effets de couplage, de l'empêchement de rotation de HCl, etc.

3. *Complexes liés, cas c).* — Dans le calcul de $Q_{\text{HCl-X}}$ des complexes c) on suppose que l'énergie de dissociation D est grande par rapport à kT (fig. 17). Les états non liés sont alors thermiquement inaccessibles et la fonction de répartition peut être calculée en utilisant les procédés normalement appliqués aux molécules stables. Si l'on utilise l'expression (24) de l'énergie du complexe c) et si l'on se rappelle que seule des trois vibrations $\nu(\text{HCl})$, $\nu(\text{HCl-X})$, $\delta\left(\text{Cl}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}\right)$, la vibration $\nu(\text{HCl})$ comporte les énergies qui ne sont pas petites par rapport à kT , on trouve le résultat suivant.

La fonction Q est un produit de cinq facteurs : a) le facteur $(1 - e^{-\hbar\omega_1/kT})^{-1}$ est associé au terme $\hbar\omega_1 \nu_1$ indiquant la vibration $\nu(\text{HCl})$ de la petite molécule, b) et c) les facteurs $kT/\hbar\omega_2$ et $kT/\hbar\omega_3$ sont associés aux termes $\hbar\omega_2$ et $\hbar\omega_3$ indiquant respectivement la vibration de la grande molécule $\nu(\text{HCl-X})$ et la libration

$\delta\left(\text{Cl}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix}\right)$ de la petite molécule par rapport à la grande ; d) le facteur $\sqrt{k^3 T^3 \pi / B_I B_{II} B_{III}}$ est associé à la somme

$$\frac{1}{2} (I_I + I_{III}) J(J+1) + \frac{1}{2} (I_I - I_{III}) E(J, \tau, K)$$

qui indique la rotation d'un rotateur asymétrique rigide ; les constantes de rotation B_I , B_{II} et B_{III} correspondent aux moments principaux d'inertie I_I , I_{II} et I_{III} ; on a $B_I = \hbar^2/2 I_I$; e) le facteur $\sqrt{\mu^3 k^3 T^3 / 8 \pi^3 \hbar^6 \mathcal{V}}$ est associé au terme $\hbar^2 \vec{K}^2/2 \mu$ indiquant la translation de la particule μ enfermée dans le volume $\mathcal{V}$. Si l'on multiplie les cinq facteurs entre eux, on trouve

$$(32) \quad Q = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega_1/kT}} \frac{kT}{\hbar\omega_2} \frac{kT}{\hbar\omega_3} \sqrt{\frac{k^3 T^3 \pi}{B_I B_{II} B_{III}}} \sqrt{\frac{\mu^3 k^3 T^3}{8 \pi^3 \hbar^6}} \mathcal{V}.$$

La fonction de répartition Q et la concentration des complexes c) n'est pas proportionnelle au nombre d'états liés du complexe du fait que ces derniers ne sont pas tous thermiquement accessibles.

4. *Constantes d'équilibre $K(T)$.* — Si l'on substitue dans l'équation (26) les expressions (30) et (32) qu'on a obtenues pour $Q_{\text{HCl-X}}$ dans les cas a), b) et c), on obtient les formules finales pour la constante d'équilibre $K(T)$. Les résultats sont les suivants :

$$(33) \quad K(T) = \frac{N_{rv} [1 - (\bar{E}_2/kT) + \dots] e^{D/kT} + \dots}{\sqrt{\mu_2^3 k^3 T^3 / 8 \pi^3 \hbar^6 \mathcal{V}}} \\ \simeq \frac{N_{rv} e^{D/2kT}}{\sqrt{\mu_2^3 k^3 T^3 / 8 \pi^3 \hbar^6 \mathcal{V}}} \quad [\text{cas a), b)],}$$

$$(34) \quad K(T) = \frac{kT}{2 \omega_2 \omega_3 I_2} \frac{\sqrt{k_3 T_3 \pi / B_I B_{II} B_{III}}}{\sqrt{\mu_2^3 k^3 T^3 / 8 \pi^3 \hbar^6 \mathcal{V}}} \quad [\text{cas c)].}$$

La constante $K(T)$ est proportionnelle à N_{rv} dans les cas a) et b), mais pas dans le cas c).

5. *Interprétation théorique des données expérimentales.* — Aux basses pres-

TABLEAU VIII. — Valeurs calculées pour y , fraction de molécules de HCl entrant dans le complexe de van der Waals (en %) ; calcul effectué à l'aide du potentiel 6-12 de Lennard-Jones [24, 27]. Dans ce calcul on a supposé que seul est présent l'équilibre (8). Ceci n'est probablement pas tout à fait vrai aux pressions très élevées)

p (amagats)	Type	1			10			100			1 000		
		$T = 20^\circ$			20°			20°			20°		
		— 50°			— 50°			— 50°			— 50°		
Complexe													
HCl-He	a)	0,03	0,05	0,07	0,31	0,48	0,73	3,01	4,61	6,86	23,70	32,58	42,42
HCl-A	b)	0,39	0,66	1,10	3,79	6,22	10,00	28,26	39,87	52,63	79,76	86,89	91,74
HCl-Xe	b)	0,96	1,67	2,90	8,82	14,50	23,01	49,17	62,91	74,93	90,63	94,43	96,76

sions, le spectre de rotation-vibration de la molécule de HCl (ou HBr, HF) consiste en deux branches, les branches P et R non perturbées qui correspondent respectivement aux transitions $v = 0, J = J \rightarrow v = 1, J' = J - 1$ et $v = 0, J = J \rightarrow v = 1, J' = J + 1$. Ceci est dû au fait qu'aux basses pressions, seules sont présentes, en dehors des complexes de collision, les molécules non associées HCl (ou HBr, HF) et X, cette dernière étant inactive dans la région 1ν de HCl. Aux pressions plus élevées, la présence des molécules HCl-X (ou HBr-X, etc.) de van der Waals commence à se faire sentir.

1. Le profil de la bande 1ν de HCl (ou HBr, HF) varie avec la pression et la température ; cette variation est différente selon que le complexe HCl-X appartient au type a), b) ou c).

Les perturbateurs peu actifs, tels que He, Ne, sont incapables de former les complexes liés en concentration suffisante ou forment des complexes du type a) [tableau VIII]. La présence des complexes a) n'affecte pratiquement pas les spectres étudiés car le spectre d'un complexe a) est pratiquement identique à celui de la molécule libre (§ II.3.2) ; il n'est pas question de pouvoir observer les composantes d'un multiplet donné, surtout pas aux pressions élevées. Seul persiste l'effet des paires de collision consistant en un élargissement des raies de rotation individuelles. On constate alors (fig. 7) une disparition progressive, avec la pression, de la structure fine de rotation des branches P et R. Aux pressions très élevées seule reste observée leur enveloppe.

Les perturbateurs moyennement actifs tels que A, Xe, ... forment les

complexes b) liés en concentration non négligeable (tableau VIII) ⁽²⁶⁾. Le spectre du mélange comprimé est alors composé des bandes de l'hydracide libre et de celles du complexe lié. On supposera que : a) l'énergie d'interaction $V(R, \theta)$ agissant entre HCl et X contient un terme $V_1(R_e) \cos \theta$; b) la hauteur de la barrière de potentiel $V_1(R_e)$ est du même ordre de grandeur que la constante rotationnelle B_1 de HCl (ou HBr, HF). On trouve alors (§ II.3.3) que le spectre du complexe b) est caractérisé par : a) une forte branche centrale ; b) des branches P et R dont les raies, à l'exception des raies P(1) et R(0), ont des positions semblables à celles de la petite molécule libre. Ceci admis, on interprète comme suit l'évolution du profil de la bande 1ν de HCl (ou HBr, HF) avec la densité du perturbateur X. Aux petites densités, la pression induit les déplacements et les élargissements des raies individuelles (fig. 6 et 8) ; ceci est dû aux complexes de collision (non liés). Aux pressions qui dépassent quelques dizaines d'atmosphères, la présence des complexes b) liés commence à se faire sentir. Sont affectées en premier les raies P(1) et R(0) dont la position varie le plus entre les molécules libres et le complexe. Simultanément une nouvelle bande apparaît centrée aux alentours de la fréquence $\nu(00 \rightarrow 10)$ de vibration pure de HCl (ou HBr, HF) libre ; c'est la bande centrale $\Delta J_1 = 0$ du complexe. Le fait que son centre ne coïncide pas avec la fréquence $\nu(00 \rightarrow 10)$ est dû à ce que la constante de force K_{HCl} n'est pas la même dans le complexe que dans la molécule libre ⁽²⁷⁾. La pression augmentant, cette bande prend de l'intensité ce qui traduit l'augmentation de la concentration du complexe. Aux pressions très élevées, elle atteint une intensité comparable à celle des bandes P et R ; cependant ces dernières persistent même aux pressions très élevées du fait que : a) l'équilibre n'est jamais déplacé entièrement du côté des complexes liés (tableau VIII) ; b) même si c'était le cas, les branches P et R ne disparaîtraient pas car elles font partie aussi bien du spectre du complexe b) que de celui de la molécule d'hydracide libre. L'effet de la température est inverse de celui de la pression. Plus elle est basse plus l'intensité de la bande induite est grande (fig. 9) ; la constante $K(T)$ régissant l'équilibre (8) entre les complexes et les molécules libres augmente lorsque T diminue [équation (33) et tableau VIII]. Il résulte de cette discussion que l'énergie d'interaction $V(R, \theta)$ contient une composante $V_1 \cos \theta$ où V_1 est de l'ordre de 10 cm^{-1} . La théorie de Herman [172] traitant de propriétés des complexes de collision HCl-A [la fonction $\Delta\nu = f(J_1)$] conduit à des conclusions semblables.

Les perturbateurs forts, tels que CO, N₂, ..., forment les complexes liés du type c) [équation (34)] ⁽²⁸⁾. Ces complexes peuvent être considérés comme de vraies molécules polyatomiques dotées de grands moments d'inertie. Leurs spectres contiennent une seule bande étroite dans la région 1ν de HCl ; les branches P et

⁽²⁶⁾ La valeur de 0,4 %/amagat est trouvée, à partir de l'équation (33), pour la quantité g indiquant la fraction, par unité de densité de X, de molécules dimérisées. Cette estimation s'accorde bien avec l'estimation expérimentale suggérant pour g une valeur de l'ordre de 0,1 %/amagat [146].

⁽²⁷⁾ La théorie présentée ici n'explique pas le déplacement de la bande induite avec la pression. Ce déplacement est très probablement une conséquence des collisions des molécules de van der Waals avec les molécules libres X du perturbateur.

⁽²⁸⁾ Ce résultat paraît insolite à première vue. Néanmoins, il semble inévitable si l'on admet que la disparition des raies de rotation de HCl indique le blocage de la rotation de HCl.

R sont absentes du fait que la rotation de HCl dans le complexe est bloquée (§ II.3.4). Ces indications théoriques permettent d'expliquer les données expérimentales de la même manière que dans le cas des complexes b). Une différence est, cependant, à noter. Si l'équilibre $\text{HCl} + \text{X} \rightleftharpoons \text{HCl-X}$ est situé entièrement du côté des complexes liés, les branches P et R disparaissent complètement. Ceci est dû au fait que le spectre d'un complexe c) ne contient pas de branches P et R. De tels spectres ont été expérimentalement observés pour des pressions suffisamment grandes et des températures suffisamment basses (par exemple $\text{HCl} + \text{CO}$, fig. 10 [8]).

2. Structure fine de la branche centrale. — La structure de la bande centrale est déterminée par : a) la rotation de la petite molécule (structure fine) ; b) la rotation de la grande molécule (structure hyperfine). La structure prévue par la théorie dépend du type de couplage auquel appartient le complexe.

Dans le type a) de couplage, la bande centrale correspond aux transitions $\Delta v_1 = 1$, $\Delta v_2 = 0$, $\Delta J_1 = 0$, ΔJ_2 , ΔJ (tableau V). Elle a une structure fine du type Q [équation (16)] qui correspond à une vibration-rotation de HCl à peine perturbée. Chaque raie Q individuelle a une structure hyperfine compliquée due à la rotation globale du complexe. L'intensité de la bande est due aux moments induits et on la prévoit très faible. Elle n'a jamais été observée expérimentalement.

Dans le type b) de couplage, la bande centrale correspond aux transitions $\Delta v_1 = 1$, $\Delta v_2 = 0$, $\Delta J_1 = 0$, ΔM_1 , ΔJ (tableau VI). Sa structure fine est due à la rotation-vibration de la petite molécule gênée par le champ de forces $V_1 \cos \theta + V_2 \cos 2\theta$ du perturbateur ; sa structure hyperfine résulte de la rotation de la grande molécule [équation (21)]. Ce type de structure fine est comparable dans une certaine mesure à celui que produit un champ électrique fort sur une raie $\Delta J_1 = 0$ normalement interdite. La figure 18 montre le spectre théorique dans les cas $\text{HCl} + \text{Xe}$ et $\text{HCl} + \text{A}$ sans structure hyperfine ; le diagramme de niveaux

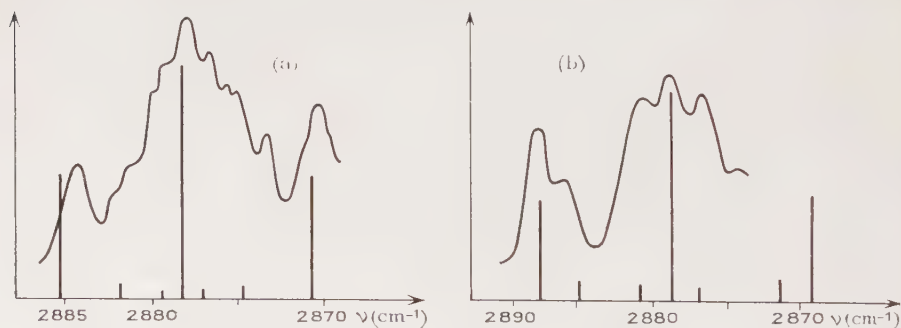


FIG. 18. — Comparaison entre la structure fine théorique (sans structure hyperfine) de la bande induite et le spectre expérimental. a) Système $\text{HCl} + \text{Xe}$ [146] ; le calcul est fait avec $\omega_0^{\text{HCl}} - \omega_1 = \Delta\omega = 8 \text{ cm}^{-1}$, $V_1 = 14 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$, $B_{10} = B_{11} = 10 \text{ cm}^{-1}$. b) Système $\text{HCl} + \text{A}$ [146] ; le calcul est fait avec $\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$, $V_1 = 7 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 10 \text{ cm}^{-1}$, $B_{10} = B_{11} = 10 \text{ cm}^{-1}$; le spectre n'a pas pu être observé au-dessous de 2875 cm^{-1} à cause du recouvrement avec la raie P(1). En ordonnées, $(1/d) \text{ Log } (I/I_0)$. Comparer à la figure 11.

d'énergie correspondant est donné par la figure 19. Ce spectre comporte trois raies principales disposées symétriquement par rapport à la raie centrale ; l'intensité des raies latérales est la moitié de celle de la raie centrale (fig. 18). Les spectres observés semblent avoir une structure semblable à celle prévue par la théorie. L'accord est le meilleur si l'on pose $\Delta\omega = \omega_0^{\text{HCl}} - \omega_1 = 8 \text{ cm}^{-1}$, $V_1 = 14 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{HCl} + \text{Xe}$ et $\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$, $V_1 = 7 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 10 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{HCl} + \text{A}$. L'étude de la bande induite permet donc de déterminer $\Delta\omega$, V_1 et V_2 , grandeurs caractéristiques des forces intermoléculaires qui ne peuvent pas être atteintes autrement. Cependant, la présente attribution n'est pas encore définitive et un travail supplémentaire, théorique et expérimental paraît nécessaire ⁽²⁹⁾.

Dans le type c) de couplage, la bande centrale correspond aux transitions $\Delta v_1 = 1$, $\Delta v_2 = \Delta v_3 = 0$, ΔJ , $\Delta\tau$ [équation (24)]. Sa structure fine est associée à la vibration $1\nu(\text{HCl})$ du complexe semi-rigide HCl-X . La structure hyperfine est déterminée dans ce cas par la rotation globale de ce complexe assimilable à un rotateur asymétrique.

3 et 4. L'effet de p et T sur l'absorption induite [équations (6) et (7)] a été expliqué dans le paragraphe II.2.3. Cette dépendance reflète le fait que les molécules de van der Waals HCl-X obéissent à la loi d'action de masse avec une constante $K(T)$ donnée par la formule $e^{-\Delta F/RT}$.

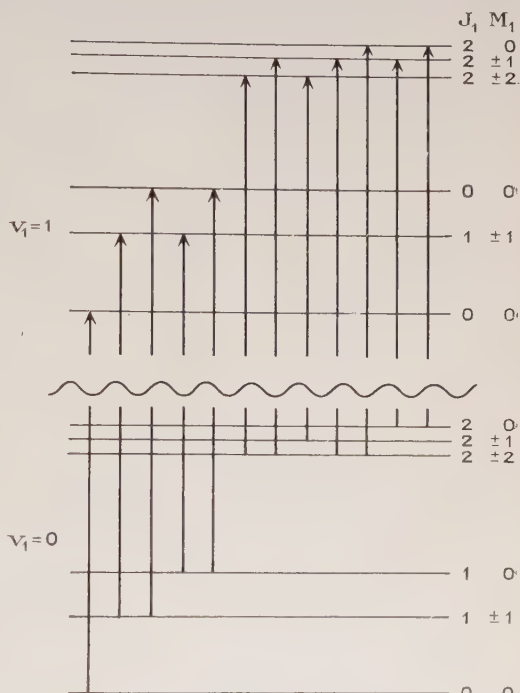


FIG. 19. — Diagramme des niveaux et des transitions impliquées dans la branche centrale $\Delta v_1 = 1$, $\Delta J_1 = 0$, $\Delta M_1 = 0 \pm 1$. A l'exception de la première transition à gauche, toutes les transitions sont des transitions chaudes.

III. Conclusion

Les conclusions suivantes peuvent être tirées de ce travail.

a) Dans un gaz comprimé il existe, en plus des molécules libres, des agrégats moléculaires de nature physique et de durée de vie très différentes. Dans le cas des gaz non polaires ($\text{H}_2 + \text{Y}_2$), ces agrégats sont les paires de collision non liées ;

⁽²⁹⁾ Il sera probablement nécessaire : a) d'examiner les cas de couplage intermédiaire, b) de tenir compte de l'effet de R sur K_1 , V_1 , V_2 . Ceci n'a pas été entrepris dans ce travail, les résultats actuellement disponibles ne justifiant pas encore cet effort.

dans le cas des gaz polaires ($\text{HCl} + \text{X}$) on constate, en plus, la présence de systèmes liés par les forces de van der Waals (molécules de van der Waals). La formation des agrégats moléculaires représente le premier pas dans la voie de la condensation du gaz.

b) La rotation des molécules à l'intérieur de l'agrégat peut être libre, gênée ou bloquée. Dans tous les cas observés jusqu'ici il y a une correspondance simple entre le degré d'empêchement de rotation à l'intérieur de l'agrégat et le degré d'empêchement de rotation des molécules en phase condensée. Cette rotation est libre ($\text{H}_2 + \text{X}_2$), gênée ($\text{HCl} + \text{A}$) ou bloquée ($\text{HCl} + \text{CO}$) dans l'agrégat, lorsqu'elle est libre, gênée ou bloquée en phase condensée. Les agrégats se comportent, à cet égard, comme des gouttelettes de liquide.

c) Les théories décrites dans ce mémoire permettent la compréhension, au moins qualitative, des spectres infrarouges des gaz comprimés. Elles sont, cependant, construites sur des bases apparemment assez différentes. Un travail d'uniformisation paraît donc nécessaire, permettant de présenter toutes ces théories comme des cas particuliers d'une seule théorie générale.

RÉFÉRENCES

- [1] R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN & B. VODAR, *Disc. Faraday Soc.*, t. **22**, 1956, p. 22.
- [2] B. VODAR, *Proc. Conf. Mol. Spectr.*, 1958, p. 241.
- [3] J. A. A. KETELAAR, *Sel. scient. Papers Inst. Sup. Sanita*, t. **2**, n° 3, 1959, p. 534.
- [4] R. COULON, L. GALATRY, H. VU & B. VODAR, *Rev. univ. Mines*, t. **15**, 1959, p. 439.
- [5] J. A. A. KETELAAR, *Spectrochim. Acta*, t. **14**, 1959, p. 237.
- [6] B. VODAR, *Spectrochim. Acta*, t. **14**, 1959, p. 213.
- [7] B. VODAR, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **255**, 1960, p. 44.
- [8] B. VODAR & H. VU, *Jl quant. Spectr.*, t. **3**, 1963, p. 397.
- [9] F. SCHÜLLER, *Jl Recherches CNRS*, t. **13**, 1962, p. 281.
- [10] G. J. TSAO & B. CURNUTTE, *Jl quant. Spectr.*, t. **2**, 1962, p. 41.
- [11] E. LINDHOLM, Thèse, Uppsala, 1942.
- [12] P. W. ANDERSON, Thèse, Harvard, 1949.
- [13] A. F. DUNN, Thèse, Toronto, 1950.
- [14] J. F. C. McDONALD, Thèse, Toronto, 1951.
- [15] J. VAN KRANENDONK, Thèse, Amsterdam, 1952.
- [16] J. SANDIFORD, Thèse, Toronto, 1952.
- [17] R. F. BRITTON, Thèse, Toronto, 1953.
- [18] J. FAHRENFORT, Thèse, Amsterdam, 1955.
- [19] W. F. J. HARE, Thèse, Toronto, 1955.
- [20] N. F. HOOGHE, Thèse, Amsterdam, 1956.
- [21] Z. J. KISS, Thèse, Toronto, 1957.
- [22] J. P. COLPA, Thèse, Amsterdam, 1957.
- [23] R. COULON, Thèse, Paris, 1958.
- [24] L. GALATRY, Thèse, Paris, 1958.
- [25] J. H. SCHACHTSCHNEIDER, Thèse, Minneapolis, 1959.
- [26] R. W. RINEHART, Thèse, Minneapolis, 1959.
- [27] H. VU, Thèse, Paris, 1960.
- [28] R. P. H. RETTSCHNICK, Thèse, Amsterdam, 1962.
- [29] R. HERMAN, Thèse, Yale, 1962.
- [30] J. ALLIN, H. P. GUSH, W. F. J. HARE, J. L. HUNT & H. L. WELSH, *Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés*, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 21.
- [31] H. L. WELSH, M. F. CRAWFORD & J. L. LOCKE, *Phys. Review*, t. **76**, 1949, p. 580.
- [32] M. F. CRAWFORD, H. L. WELSH, J. C. F. McDONALD & J. L. LOCKE, *Phys. Review*, t. **80**, 1950, p. 469.
- [33] H. L. WELSH, M. F. CRAWFORD, J. C. F. McDONALD & D. A. CHISHOLM, *Phys. Review*, t. **83**, 1951, p. 1264.
- [34] D. A. CHISHOLM, J. C. F. McDONALD, M. F. CRAWFORD & H. L. WELSH, *Phys. Review*, t. **88**, 1952, p. 957.
- [35] D. A. CHISHOLM, W. F. J. HARE & H. L. WELSH, *Jl Phys.* [8], t. **15**, 1954, p. 511.
- [36] D. A. CHISHOLM & H. L. WELSH, *Canad. Jl Physics*, t. **32**, 1954, p. 291.

- [37] E. J. ALLIN, W. F. J. HARE & R. E. McDONALD, *Phys. Review*, t. **98**, 1955, p. 554.
- [38] R. COULON, J. ROBIN & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 956.
- [39] J. A. A. KETELAAR, J. P. COLPA & F. N. HOOGE, *Jl chem. Physics*, t. **23**, 1955, p. 113.
- [40] R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys.* [8], t. **16**, 1955, p. 728.
- [41] H. P. GUSH, A. NANASSY & H. L. WELSH, *Canad. Jl Physics*, t. **35**, 1957, p. 712.
- [42] J. P. COLPA & J. A. A. KETELAAR, *Mol. Physics*, t. **1**, 1958, p. 14.
- [43] W. F. J. HARE & H. L. WELSH, *Canad. Jl Physics*, t. **36**, 1958, p. 88.
- [44] Z. J. KISS, H. P. GUSH & H. L. WELSH, *Canad. Jl Physics*, t. **37**, 1959, p. 362.
- [45] Z. J. KISS & H. L. WELSH, *Canad. Jl Physics*, t. **37**, 1959, p. 1249.
- [46] J. P. COLPA, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 41.
- [47] R. COULON & H. VU, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 99.
- [48] J. A. A. KETELAAR & R. P. H. RETTSCHNICK, *Zeits. Physik*, t. **173**, 1963, p. 101.
- [49] H. L. WELSH & J. L. HUNT, *Jl quant. Spectr.*, t. **3**, 1963, p. 385.
- [50] R. COULON, B. OKSENGORN, S. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys.* [8], t. **14**, 1953, p. 63.
- [51] R. COULON, B. OKSENGORN, S. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys.* [8], t. **14**, 1953, p. 274.
- [52] R. COULON, L. GALATRY, B. OKSENGORN, M^{me} S. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys.* [8], t. **15**, 1954, p. 641.
- [53] M. F. CRAWFORD, H. L. WELSH & J. L. LOCKE, *Phys. Review*, t. **75**, 1949, p. 1607.
- [54] J. FAHRENFORT, H. DE KLUIVER & T. P. J. H. BABELIOWSKY, *Jl Phys.* [8], t. **15**, 1954, p. 617.
- [55] J. FAHRENFORT & J. A. A. KETELAAR, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 1631.
- [56] J. FAHRENFORT, *Chem. Weekblad*, t. **50**, 1954, p. 501.
- [57] J. A. A. KETELAAR & J. FAHRENFORT, *Nuovo Cim.* [10], t. **2** suppl., 1955, p. 766.
- [58] V. GAIZAUKAS & H. L. WELSH, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 171.
- [59] R. KIYAMA, S. MINOMURA & K. OZAWA, *Proc. Japan Acad.*, t. **30**, 1954, p. 758.
- [60] S. MINOMURA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, t. **24**, 1955, p. 49.
- [61] R. KIYAMA, S. MINOMURA & K. OZAWA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, t. **24**, 1955, p. 56.
- [62] S. MINOMURA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, t. **26**, 1956, p. 41.
- [63] S. MINOMURA, *Rev. Phys. Chem. Japan*, t. **26**, 1956, p. 9.
- [64] H. L. WELSH, P. E. PASHLER & A. F. DUNN, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 340.
- [65] H. L. WELSH & P. J. SANDIFORD, *Jl chem. Physics*, t. **20**, 1952, p. 1646.
- [66] R. COULON, B. OKSENGORN & S. ROBIN, *Jl Phys.* [8], t. **14**, 1953, p. 347.
- [67] M. MIZUSHIMA, *Phys. Review*, t. **76**, 1949, p. 1268.
- [68] M. MIZUSHIMA, *Phys. Review*, t. **77**, 1950, p. 149.
- [69] M. MIZUSHIMA, *Phys. Review*, t. **77**, 1950, p. 150.
- [70] J. VAN KRANENDONK & R. BYRON BIRD, *Physica*, t. **17**, 1951, p. 953.
- [71] J. VAN KRANENDONK & R. BYRON BIRD, *Physica*, t. **17**, 1951, p. 968.
- [72] J. VAN KRANENDONK & R. BYRON BIRD, *Phys. Review*, t. **82**, 1951, p. 964.
- [73] J. A. A. KETELAAR, *Rec. Trav. chim.*, t. **75**, 1956, p. 857.
- [74] F. N. HOOGE & J. A. A. KETELAAR, *Physica*, t. **23**, 1957, p. 423.
- [75] J. VAN KRANENDONK, *Physica*, t. **23**, 1957, p. 825.
- [76] J. VAN KRANENDONK, *Physica*, t. **24**, 1958, p. 347.
- [77] J. P. COLPA & J. A. A. KETELAAR, *Mol. Physics*, t. **1**, 1958, p. 343.
- [78] J. P. COLPA & J. A. A. KETELAAR, *Physica*, t. **24**, 1958, p. 1035.
- [79] F. R. BRITTON & M. F. CRAWFORD, *Canad. Jl Physics*, t. **36**, 1958, p. 761.
- [80] J. VAN KRANENDONK & Z. J. KISS, *Canad. Jl Physics*, t. **37**, 1959, p. 1187.
- [81] J. VAN KRANENDONK, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 9.
- [82] J. VAN KRANENDONK, *Physica*, t. **25**, 1959, p. 337.
- [83] E. E. NIKITIN, *Opt. i Spekr.*, t. **7**, 1959, p. 744.
- [84] E. E. NIKITIN, *Opt. i Spekr.*, t. **8**, 1960, p. 264.
- [85] R. G. BREENE, *Jl quant. Spectr.*, t. **3**, 1963, p. 461.
- [86] R. G. BREENE, The shift and shape of spectral lines, éd. Pergamon Press, Oxford, 1961.
- [87] V. WEISSKOPF, *Phys. Zeits.*, t. **34**, 1933, p. 1.
- [88] H. MARGENAU & W. W. WATSON, *Rev. mod. Physics*, t. **8**, 1936, p. 22.
- [89] E. LINDHOLM, *Arkiv Mat. Astron. Fysik*, t. **32**, 1945, n° 17.
- [90] R. G. BREENE, *Rev. mod. Physics*, t. **29**, 1957, p. 94.
- [91] H. MARGENAU & M. LEWIS, *Rev. mod. Physics*, t. **31**, 1959, p. 569.
- [92] E. BECKER, *Zeits. Physik*, t. **34**, 1925, p. 255.
- [93] H. W. KUSSMAN, *Zeits. Physik*, t. **48**, 1928, p. 831.
- [94] H. BECKER, *Zeits. Physik*, t. **59**, 1930, p. 583.
- [95] W. GRASSE, *Zeits. Physik*, t. **89**, 1934, p. 261.
- [96] W. BENESCH & T. ELDER, *Phys. Review*, t. **91**, 1953, p. 308.
- [97] W. S. BENEDICT & S. SILVERMAN, *Phys. Review*, t. **94**, 1954, p. 752.
- [98] M^{me} M. CAMEO, *Jl Phys.* [8], t. **19**, 1958, p. 688.
- [99] S. KIMEL, M. A. HIRSCHFELD & J. H. JAFFE, *Jl chem. Physics*, t. **31**, 1959, p. 81.
- [100] M^{mes} J. VINCENT-GEISSE & M. CAMEO-BOSCO, Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés, éd. C. N. R. S., Paris, 1959, p. 71.
- [101] D. R. EATON & H. W. THOMPSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **251**, 1959, p. 458.

- [102] D. R. EATON & H. W. THOMPSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **251**, 1959, p. 475.
- [103] D. H. RANK, D. P. EASTMAN, W. B. BIRTLEY & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 323.
- [104] D. H. RANK, W. B. BIRTLEY, D. P. EASTMAN & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 296.
- [105] M. A. HIRSCHFELD, J. H. JAFFE & S. KIMEL, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 297.
- [106] H. BABROV, G. AMEER & W. BENESCH, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 145.
- [107] A. BEN-REUVEN, S. KIMEL & M. A. HIRSCHFELD, *Jl chem. Physics*, t. **35**, 1961, p. 955.
- [108] J. H. JAFFE, A. LANDAU & A. BEN-REUVEN, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 1946.
- [109] E. K. PLYLER, M. A. HIRSCHFELD & J. H. JAFFE, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 257.
- [110] J. H. JAFFE, H. FRIEDMANN, M. A. HIRSCHFELD & A. BEN-REUVEN, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 1447.
- [111] D. H. RANK, D. P. EASTMAN, B. S. RAO & T. A. WIGGINS, *Jl mol. Spectr.*, t. **10**, 1963, p. 34.
- [112] C. C. ROBINSON & H. W. THOMPSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **272**, 1963, p. 453.
- [113] C. C. ROBINSON & H. W. THOMPSON, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **272**, 1963, p. 441.
- [114] J. H. JAFFE, M. A. HIRSCHFELD & A. BEN-REUVEN, *Jl chem. Physics*, t. **40**, 1964, p. 1705.
- [115] G. A. KUIPERS, *Jl mol. Spectr.*, t. **2**, 1958, p. 75.
- [116] D. F. SMITH, *Jl mol. Spectr.*, t. **3**, 1959, p. 473.
- [117] B. OKSENGORN & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **252**, 1960, p. 361.
- [118] W. F. HERGET, W. E. DEEDS, N. M. GAILAR, R. J. LOVELL & A. H. NIELSEN, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **52**, 1962, p. 1113.
- [119] B. OKSENGORN, *Spectrochim. Acta*, t. **19**, 1963, p. 541.
- [120] G. AMEER & W. BENESCH, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 2699.
- [121] S. S. PENNER & D. WEBER, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1351.
- [122] S. S. PENNER & D. WEBER, *Jl chem. Physics*, t. **19**, 1951, p. 1361.
- [123] J. THIBAUT, J. H. JAFFE & E. K. PLYLER, *Jl Res. Bur. Standards [A]*, t. **67**, 1963, p. 113.
- [124] T. C. JAMES & E. K. PLYLER, *Jl chem. Physics*, t. **40**, 1964, p. 221.
- [125] A. ADEL & E. F. BARKER, *Rev. mod. Physics*, t. **16**, 1944, p. 236.
- [126] N. D. COGGESHALL & E. L. SAILER, *Jl chem. Physics*, t. **15**, 1947, p. 65.
- [127] G. HERZBERG & J. W. T. SPINKS, *Proc. Royal Soc. [A]*, t. **147**, 1934, p. 434.
- [128] S. D. CORNELL & W. W. WATSON, *Phys. Review*, t. **50**, 1936, p. 279.
- [129] G. HERZBERG, J. W. T. SPINKS & W. W. WATSON, *Phys. Review*, t. **50**, 1936, p. 279.
- [130] S. D. CORNELL, *Phys. Review*, t. **51**, 1937, p. 739.
- [131] E. LINDHOLM, *Zeits. Physik*, t. **109**, 1938, p. 223.
- [132] H. M. FOLEY, *Phys. Review*, t. **69**, 1946, p. 628.
- [133] G. KORTUM & A. VERLEGER, *Proc. phys. Soc. [A]*, t. **63**, 1950, p. 462.
- [134] M. T. PIGOTT & D. H. RANK, *Jl chem. Physics*, t. **26**, 1957, p. 384.
- [135] D. H. RANK, W. B. BIRTLEY, D. P. EASTMAN & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **32**, 1960, p. 298.
- [136] D. H. RANK, D. P. EASTMAN, W. B. BIRTLEY & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 327.
- [137] W. WEST, *Jl chem. Physics*, t. **7**, 1939, p. 795.
- [138] R. COULON, B. OKSENGORN, S. ROBIN & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **236**, 1953, p. 1481.
- [139] R. COULON, L. GALATRY, B. OKSENGORN, S. ROBIN & B. VODAR, *Jl Phys. [8]*, t. **15**, 1954, p. 58.
- [140] R. COULON & B. VODAR, *Nuovo Cim. [10]*, t. **2** suppl., 1955, p. 670.
- [141] H. VU & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **248**, 1959, p. 2082.
- [142] T. G. BRUKE & D. F. SMITH, *Jl mol. Spectr.*, t. **3**, 1959, p. 381.
- [143] H. VU, L. GALATRY & B. VODAR, *Jl Phys. [8]*, t. **21**, 1960, p. 5S.
- [144] H. VU & B. VODAR, *Zeits. Elektrochem.*, t. **64**, 1960, p. 756.
- [145] M. ATWOOD & H. VU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **250**, 1960, p. 3816.
- [146] D. H. RANK, B. S. RAO & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **37**, 1962, p. 2511.
- [147] H. VU & B. VODAR, *Adv. mol. Spectr.*, 1962, p. 1058.
- [148] D. H. RANK, P. SITARAM, W. A. GLICKMAN & T. A. WIGGINS, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 2673.
- [149] R. COULON & H. VU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **245**, 1957, p. 2217.
- [150] H. VU & G. C. TURREL, *C. r. Ac. Sc.*, t. **249**, 1959, p. 2758.
- [151] R. COULON, B. OKSENGORN & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **239**, 1954, p. 964.
- [152] J. P. PEMSLER & D. F. SMITH, *Jl chem. Physics*, t. **22**, 1954, p. 1834.
- [153] D. F. SMITH, *Jl chem. Physics*, t. **28**, 1958, p. 1040.
- [154] B. OKSENGORN, F. SCHULLER & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **250**, 1960, p. 1016.
- [155] W. F. HERGET, N. M. GAILAR, R. J. LOVELL & A. H. NIELSEN, *Jl opt. Soc. Amer.*, t. **50**, 1960, p. 1264.
- [156] M. R. ATWOOD & H. VU, *C. r. Ac. Sc.*, t. **258**, 1964, p. 3261.
- [157] R. P. H. RETTSCHNICK, *Rev. univ. Mines*, t. **15**, 1959, p. 442.
- [158] R. COULON, *Jl Recherches CNRS*, t. **9**, 1958, p. 305.
- [159] H. VU, *Jl Recherches CNRS*, t. **11**, 1960, p. 313.
- [160] H. M. FOLEY, *Phys. Review*, t. **69**, 1946, p. 616.

- [161] P. W. ANDERSON, *Phys. Review*, t. **76**, 1949, p. 647.
- [162] H. MARGENAU, *Phys. Review*, t. **49**, 1936, p. 596.
- [163] W. W. WATSON & H. MARGENAU, *Phys. Review*, t. **51**, 1937, p. 48.
- [164] H. MARGENAU & D. T. WAREN, *Phys. Review*, t. **51**, 1937, p. 748.
- [165] E. LINDHOLM, *Zeits. Physik*, t. **113**, 1939, p. 596.
- [166] F. SCHULLER & B. OKSENGORN, *C. r. Ac. Sc.*, t. **251**, 1960, p. 541.
- [167] F. SCHULLER & B. OKSENGORN, *Mol. Physics*, t. **5**, 1962, p. 573.
- [168] A. D. BUCKINGHAM, *Trans. Faraday Soc.*, t. **58**, 1962, p. 449.
- [169] R. ENGLEMAN, *Jl chem. Physics*, t. **36**, 1962, p. 3417.
- [170] R. D. SHARMA & G. C. TURRELL, *Jl chem. Physics*, t. **39**, 1963, p. 2638.
- [171] N. J. BRIDGE & A. D. BUCKINGHAM, *Trans. Faraday Soc.*, t. **59**, 1963, p. 1497.
- [172] R. M. HERMAN, *Phys. Review*, t. **132**, 1963, p. 262.
- [173] A. BEN-REUVEN, H. FRIEDMANN & J. H. JAFFE, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 3021.
- [174] A. MARGENAU & H. C. JACOBSON, *Jl chem. Physics*, t. **38**, 1963, p. 1259.
- [175] H. MARGENAU, *Jl quant. Spectr.*, t. **3**, 1963, p. 445.
- [176] H. MARGENAU, *Jl quant. Spectr.*, t. **3**, 1963, p. 35.
- [177] L. GALATRY, B. VODAR & S. ROBIN, *C. r. Ac. Sc.*, t. **237**, 1953, p. 315.
- [178] L. GALATRY & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **240**, 1955, p. 1072.
- [179] L. GALATRY & B. VODAR, *C. r. Ac. Sc.*, t. **242**, 1956, p. 1871.
- [180] L. GALATRY, *Jl Phys.* [8], t. **19**, 1958, p. 796.
- [181] L. GALATRY & F. SCHULLER, *Jl Phys.* [8], t. **20**, 1959, p. 573.
- [182] L. GALATRY, *Jl Recherches CNRS*, t. **10**, 1959, p. 43.
- [183] G. C. TURRELL, H. VU & B. VODAR, *Jl chem. Physics*, t. **33**, 1960, p. 315.
- [184] G. C. TURRELL, *Jl Recherches CNRS*, t. **11**, 1960, p. 123.
- [185] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS & B. BYRON-BIRD, *Molecular theory of gases and liquids*, éd. J. Wiley, New York, 1954.
- [186] L. PAULING & E. B. WILSON, *Introduction to quantum mechanics*, éd. McGraw Hill, New York, 1935, p. 271.
- [187] S. GLADSTONE, K. L. LAIDLER & H. EYRING, *The theory of rate processes*, éd. McGraw Hill, New York, 1941.
- [188] L. D. LANDAU & E. M. LIFSHITZ, *Quantum mechanics*, éd. Pergamon Press, Oxford, 1958.
- [189] E. B. WILSON, J. C. DECIUS & P. C. CROSS, *Molecular vibrations*, éd. McGraw Hill, New York, 1955.
- [190] L. D. LANDAU & E. M. LIFSHITZ, *Statistical physics*, éd. Pergamon Press, Oxford, 1959.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**« Emploi des fonctions de paires dans la théorie
de la structure électronique des molécules. »**

Vu et approuvé :

Paris, le 17 novembre 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay).	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay).
M. JULIA	T Etudes des Moléculaires complexes.	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
LENDER	T Biol. Animale SPCN (Orsay).	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines.
MAGAT	T Physico-Chimie des radioéléments.	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay).
M ^{lle} QUINTIN	T Electrochimie.	THIRY	T Mécanique céleste.
MONOD	T Chimie du métabolisme.	ABELES	T Physique SPCN.
BENOIT	T Physiol. animale (Orsay).	AMAT	T Physique PCB.
DE POSSEL	T Analyse numérique.	AUBOIN	T Géologie.
CHARLOT	T Chimie analytique.	M ^{me} BENOIT-GUEUTAL	T Phys. Nucléaire et radioactivité (Orsay).
LEMÉE	T Ecologie Vég. (Orsay).	BOUGIS	T Biologie marine (Villefranche Mer).
GUÉRIN	T Chimie MPC (Orsay).	BRUHAT	T Mathématiques MPC.
CHATELET M.	T Chimie PCB.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
JEAN	T Physique Nucl. (Orsay).	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay).
MATTLER	T Physique SPCN.	DEHEUVELS	T Mathématique Propé.
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay).
BERTEIN	T Electronique (Orsay).	FURON	T Géologie SPCN.
BOUSSIÈRES	T Radiochimie.	M ^{me} GANS	T Génétique.
M ^{me} COUTURE	T Thermo. et Méca. Physique.	GENEVES	T Biologie végétale PCB.
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.	GUILBERT	T Physique (CUS Orléans).
FRANC	T Biologie animale PCB.	HUPE	T Pétrographie.
SCHNELL	T Botanique tropicale.	HOLLANDE	T Biologie générale.
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.	LIONS	T Analyse numérique.
ACHER	T Chimie Biologique.	MAITTE	T Chimie PCB.
BAUDOIN	T Biologie animale PCB.	MEYER	T Physique propédeutique.
BEAUMONT	T Biologie animale SPCN.	NICOLAS	T Géologie appliquée.
BLAMONT	T Géophysique-ionosphère.	PANIGEL	T Biologie générale.
BOURREAU	T Botanique.	RAVIER	T Pétrographie.
CURIE D.	T Physique MGP.	ROSEAU	T Méca. théor. des fluides.
DURAND-DELGA ..	T Géologie.	ROUBINE	T Electronique.
FREON	T Chimie organique (Orsay).	SILBER	T Chimie PCB.
HELLER	T Physiol. végétale.	UEBERSFELD	T Electronique.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.	YVON	T Théories Physiques.
CAILLEUX	T Géologie SPCN.	HERVE	T Mathématiques.
MAGNAN	T Physique SPCN.	NERON	T Mathémat. MPC (Orsay).
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire.	M ^{me} PECKER-WIMEL	T Astrophysique.
M ^{lle} FOURCROY	T Biologie végét. SPCN.	BALKANSKY	T Physique MPC.
M ^{me} CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et Méca. céleste.	LE CORRE	T Electricité.
M ^{lle} VEIL	T Physiologie générale.	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay).
LWOFF	T Microbiologie.	GOURDIN	T Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay).
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. et Expérim.	LEHMANN	T Phys. Exp. des Hautes Energies (Orsay).
LACOMBE	T Métallurgie des métaux Nucléaires (Orsay).	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
BROCHARD	T Physique PCB (Orsay).	ECHALIER	T Biologie animale PCB.
CABANNES	T Mécanique générale.	BARRAUD	T Physiologie cellulaire.
LESIEUR	T Mathématiques I (Orsay).	LIORÉ	T Physiologie végét. Orsay.
MAZET	T Méca. générale (Orsay).	DARS	T Géologie struc. et Géol. appliquée.
CAIRE	T Géographie phys. et Géol. Dynamique.	CAMEFORT	T Botanique (agrégation).
COMOLET	T Mécanique des Fluides.	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle.
CORABEUF	T Physiol. animale (Orsay).	BLAQUIÈRE	T Electronique (Orsay).
DELLOUE	T Physique de l'exosphère.	ARNOUS	T Physique théorique.
GORENFLOT	T Botanique II (Orsay).	TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans).
HOULLON	T Biologie animale PCB.	MALLIAVIN	T Mathématique propé. Orsay.
JULLIEN J.	T Chimie SPCN (Orsay).	GAUDEMAR	T Chimie Propé.
MALGRANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay).	PÉREZ Y JORBA	T Phys. Exp. des Hautes énergies (Orsay).
OLIVIER	T Anthropologie.	DAVID	T Chimie (Agrég. Orsay).
NOZERAN	T Botanique II (Orsay).	BROUSSE	T Mécanique théorique.
BLANC-LAPIERRE ..	T Phys. ENS (Orsay).		

- Le Secrétaire Général..... R. POULLAIN.

